

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

LUIZ RENAT O STEINER

**EFEITO DO RESÍDUO DO POLIMENTO DE PORCELANATO
COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais, da Universidade do
Extremo Sul Catarinense -
UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Eng.
Fernando Pelisser

**CRICIUMA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S822e Steiner, Luiz Renato.

Efeito do resíduo do polimento de porcelanato como material cimentício suplementar / Luiz Renato Steiner ; orientador: Fernando Pelisser. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

126 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

1. Resíduo de cerâmica – Reaproveitamento. 2. Material cimentício – Retração autógena. 3. Pozolanas. 4. Cimento portland. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.135

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Fernando Pelisser, pelo incentivo, pela oportunidade oferecida, por sua dedicação e pelo apoio como orientador.
- ✓ Ao Laboratório NANOTEC pertencente ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFSC), pelas análises realizadas e aos técnicos, por meio do Prof. Dr. Fernando Pelisser, pela eficiência e agilidade no atendimento.
- ✓ Ao Prof. Dr. Fernando Pelisser e à UNESCO, pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.
- ✓ A minha esposa Elisângela, pelo incentivo, paciência e dedicação.
- ✓ A minha filha Betina, pelos momentos de descontração e carinho.
- ✓ Aos meus pais, Renato e Iria (in memorian), pelo apoio e ensinamentos fundamentais para minhas conquistas.
- ✓ A Deus... Muito Obrigado.

Luiz Renato Steiner

Efeito do resíduo do polimento de porcelanato como material cimentício suplementar.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

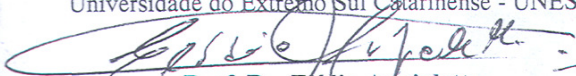
Criciúma, SC, 28 de março de 2014.

Banca Examinadora:



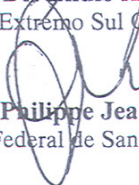
Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer".

Albert Einstein

RESUMO

A busca por novas formas de redução e tratamento dos resíduos industriais e urbanos tem levado a uma série de discussões e estratégias que incidem sobre a cadeia produtiva, sendo fundamental para a redução dos impactos ambientais. Isso abre um campo enorme e novo para pesquisa, levando a uma série de estudos relacionados à reutilização e adição destes dentro do processo industrial. O resíduo cerâmico originado no processo de polimento das placas de porcelanato não é diferente, é um efluente necessitando de tratamento das águas e deposição da parte sólida em aterros controlados com um elevado custo financeiro e ambiental. Neste trabalho foi avaliado o resíduo do polimento de porcelanato (RPP) como material cimentício suplementar (SCM), potencializando o efeito do cimento *Portland* em materiais cimentícios. Para caracterizar física e quimicamente o RPP, foram realizados ensaios de granulometria a laser, fluorescência de raios-X (FRX) e absorção atômica e difração por raios X (DRX). Para estudo da mistura, foram utilizadas seis composições de argamassa, de traço 1:3:0,60 substituindo o cimento por resíduo em teores de 0, 10, 20, 25, 30 e 40% em massa, sendo avaliadas por meio de ensaios de índice de consistência (*flow-table*), resistência a compressão, índice de atividade pozolânica (IAP), análise térmica (TG), Calorimetria e de forma qualitativa, a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que o resíduo mantém a consistência das argamassas e apresenta elevado índice de atividade pozolânica, atingindo 85% aos 28 dias e 104% aos 120 dias de cura, utilizando 25% de resíduo, e, obtendo, uma resistência a compressão (aos 120 dias de cura) de 40,0 MPa e 41,5 MPa para 0% e 25% de utilização de RPP, respectivamente. Esses resultados melhoram o índice de eficiência de consumo de cimento, avaliado em $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, reduzindo-o em torno de 30%. O resíduo também foi avaliado perante a retração autógena, mostrando que a adição deste, além de aumentar o tempo para o início das contrações, há uma redução da retração autógena, chegando a 37% para 25% e 82% para o teor de 40% de RPP. O estudo apresentou o potencial e a viabilidade do uso do rejeito em produtos à base de cimento Portland, mas necessita de mais estudos que possam ampliar sua aplicação em escala industrial e comercial.

Palavras-chave: Resíduo de porcelanato. Material Cimentício Suplementar. Atividade pozolânica. Retração autógena.

ABSTRACT

The search for new forms to reduce and treat industrial and municipal waste has led to a series of discussions and strategies that focus on the supply chain, which are fundamental for reducing the environmental impacts. This continues to open up an enormous, new field of research, leading to a series of studies concerning the reuse and addition of these residues within the industrial process. The ceramic residues originating from porcelain tile polishing residues (PPR) are no different; they produce a high quantity of effluent that requires water treatment and disposal of the solid part in controlled landfills, involving high financial and environmental costs. In this work, the synergistic effect or caking of PPR as a supplementary cementitious material (SCM) was evaluated; PPR enhanced the effect of Portland cement in cementitious materials. To determine the physical and chemical characteristics of PPR, laser granulometry, X-ray fluorescence (XRF) and atomic absorption and by X-ray diffraction (XRD) assays were performed. To study mixture parameters, six 1:3 mortar compositions were used, with the cement content replaced by residues of 0, 10, 20, 25, 30 and 40%, by mass, which were then evaluated by the following tests: workability (flow-table), compressive strength, pozzolanic activity index (IAP), thermal analysis (TG), calorimetry, and qualitatively by scanning electron microscopy (SEM). Analysis of the results showed that the residue maintains the plasticity characteristic of mortars and has a high index of pozzolanic activity, reaching 111% with the use of 25% residue content, while obtaining a compressive strength (after 120 days of curing) of 40.0 MPa and 41.5 MPa for 0% and 25% PPR content, respectively. These results improve the efficiency ratio of cement consumption, measured in $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, reducing it by around 30%. The residue was also evaluated regarding autogenous shrinkage, which showed that the addition of PPR, besides increasing the time of onset of the contractions, also showed a reduction in shrinkage of 37% for 25% PPR and 82% for 40% PPR content. The study presents the potential and feasibility of using waste products based on Portland cement; however, since the material possesses such noble physical characteristics, further study is required to expand its applications on an industrial and commercial scale.

Keywords: Porcelain waste. Supplementary cementing material. Pozzolanic activity. Autogenous shrinkage

LISTA DE SIGLAS

Å - ångström

A/C – Relação água cimento

AASHTO - American Association of State Highway and Transportation Officials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFm - Monossulfoaluminato

AFt – Etringita

ANOVA – Análise de variância

ASTM – American Society for Testing and Materials

BR – Rodovia Brasileira

CAD – Concreto de alto desempenho

C-A-H - Aluminato de cálcio hidratado

CH – Hidróxido de cálcio

CI – Estado de corrosão elevada

CKs – Caulinos calcinados

CO₂ – Gás carbônico

CP-I – Cimento Portland tipo um

CP-V ARI – Cimento Portland tipo cinco de alta resistência inicial

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

DRX – Difração de Raios X

EN - Denominação de norma Europeia

FATMA – Fundação do Meio Ambiente

FRX – Fluorescência de Raios X

GR- Glazing Residue

IAP – Índice de atividade pozolânica

ICC – Índice de consumo de cimento

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LDCM - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais

LVDT – Linear Variable Diferetial Transformer

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG - microscópio eletrônico de varredura com canhão com emissão por efeito de campo

MG – Estado de Minas Gerais

MK – Metacaulim

NBR - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

ph - Potencial hidrogeniônico

PR – Polishing Residue

RA – Retração autógena
RPM – Resíduo de polimento de placas mono porosa
RPP - Resíduo de polimento de porcelanato
RPP-M – Resíduo de polimento de porcelanato mistura
PPR - Porcelain tile Polishing Residues
SC – Estado de Santa Catarina
SCM – Material Cimentício Suplementar
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SF – Sílica ativa
TG – Termogravimetria
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da hidratação do cimento	32
Figura 2 - Cristais hexagonais de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita.....	34
Figura 3 - Modelo de Feldman e Sereda: água presente na estrutura da pasta de cimento endurecido.	38
Figura 4 - Ilustração dos fenômenos de floculação, exsudação, segregação e contração.....	40
Figura 5- Fenômeno ilustrativo do desenvolvimento da pega de pastas cimentícias.....	41
Figura 6 - Retração autógena Argamassa x Concreto	43
Figura 7 - Evolução da retração autógena em concretos com diferentes A/C	44
Fonte: Silva e Dantas (2005).....	44
Figura 8 - Deformações autógenas da pasta de cimento segundo Laplante.....	45
Figura 9 - Exemplo de comparador eletrônico de expansibilidade/retração.....	47
Figura 10 – Comparador analógico de expansibilidade/retração	48
Figura 11 – DRX da sílica ativa (a) forma como produzida (b) aquecida a 1100°C.....	59
Figura 12 – Efeito filer da sílica ativa	60
Figura 13 – Difratoograma de raios-X de uma escória de alto-forno granulada.....	62
Figura 14 – Difratoograma de raios X de diferentes cinzas volantes	64
Figura 15 – Equação de conversão do caulim em metacaulim.....	65
Figura 16 – Bancada para ensaios de retração autógena/secagem.	83
Figura 17 – Curva granulométrica da amostra de RPP.	85
Figura 18 – Difratoograma das amostras de RPP e RP-M.	89
Figura 19 – Difratoograma da amostra de RPP-M , RPP e RPM.....	90
Figura 20 – Resistência à compressão em função do teor de RPP.	92
Figura 21– Resistência a compressão média em função da idade para os teores de 10%, 20%, 25%, 30% e 40% de RPP.	94
Figura 22– Resistência a compressão média em função do % de RPP ..	95
Figura 23 - Resistência a compressão em função da idade para Fíler/RPP	99
Figura 24 – Índice de atividade pozolânica das argamassas com teor de RPP em função da idade.....	101
Figura 25 – Curvas TG das amostras contendo 0, 20, 25, e 40% de RPP	103

Figura 26 – Curva calorimétrica para adições de RPP	104
Figura 27 – Micrografias com ampliação 500x e 4000x para os teores de 0%, 20% e 40% de RPP em substituição.	106
Figura 28 – Micrografias com ampliação 8000x e 15000x para os teores de 0%, 20% e 40% de RPP em substituição.....	107
Figura 29 – Retração autógena das pastas estudadas em função do tempo	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais compostos do cimento	30
Tabela 2 – Principais compostos do cimento e os produtos da hidratação	31
Tabela 3 – Exigência química para materiais pozolânicos	54
Tabela 4 – Exigência física para materiais pozolânicos	54
Tabela 5 – Composição química típica de algumas sílicas ativas (% massa).....	58
Tabela 6 – Composição química típica de algumas escórias de alto-forno (% massa)	61
Tabela 7 – Composição química típica de algumas cinzas volantes (% massa).....	63
Tabela 8 – Composição química da argila caulinitica e do caulim (% massa).....	66
Tabela 9 – Classificação de metacaulim de baixa, média e alta reatividade	68
Tabela 10 - Composição química (% em massa).	72
Tabela 11 – Cronograma de coleta, peso e teor de umidade das amostras.	77
Tabela 12 – Traços e dosagens utilizadas no experimento (composição unitária de referência – 1:3:0,6 – cimento:areia:a/c).	79
Tabela 13 – Granulometria das amostras de RPP.	84
Tabela 14 – Análise química das amostras de RPP e CP-V ARI.	86
Tabela 15 – Análise química da amostra de RPP-M.	87
Tabela 16 – Índice de consistência – <i>flow-table</i> - das argamassas.	91
Tabela 17 – Resultado da resistência à compressão do RPP.	93
Tabela 18 – Índice de Consumo de Cimento das composições.	96
Tabela 19 – Resultado da resistência à compressão das misturas com fíler e RPP (para idade de 28 dias).	97
Tabela 20 – Índice de consistência das argamassas com filer	98
Tabela 21– Índice de atividade pozolânica das argamassas contendo RPP.....	100
Tabela 22 - Perdas de massa referentes à análise termogravimétrica.	103
Tabela 23 - Resultados percentuais da retração autógena e expansões.	109
Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à compressão.	111
Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para retração autógena. .	112

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	30
3.1 CIMENTO PORTLAND	30
3.1.1 Estrutura da pasta de cimento Portland hidratada	31
3.1.2 Fases sólidas.....	31
3.1.3 Hidratação do cimento Portland.....	32
3.1.4 Os vazios.....	35
3.1.5 Água de hidratação	37
3.1.6 Pega.....	38
3.1.6.1 Ante- pega	38
3.1.6.2 Tempo de pega	40
3.1.6.3 Pós- pega	41
3.1.7 Retração autógena.....	41
3.1.7.1 Mecanismos da retração autógena.....	45
3.1.7.2 Medições	46
3.1.7.3 Prevenção e soluções.....	48
3.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES.....	51
3.2.1 Classificação das Pozolanas.....	53
3.2.2 Uso das Pozolanas.....	54
3.2.3 Materiais Pozolânicos	57
3.2.3.1 Sílica ativa	57
3.2.3.2 Escória de alto-forno	60
3.2.3.3 Cinza Volante	62
3.2.3.4 Metacaulim.....	64
3.3 RESÍDUOS DE POLIMENTO DE PORCELANATO.....	68
3.3.1 Polimento e retífica.....	69
3.3.2 Geração dos resíduos	70
3.3.3 Utilização no RPP em Matrizes de Cimento Portland	72
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	76
4.1.1 RPP - Coleta e análise de variabilidade do resíduo.....	76
4.1.2 Agregado miúdo	77
4.1.3 Cimento Portland	78
4.1.4 Aditivo	78
4.2 CARACTERIZAÇÕES E DOSAGEM DOS MATERIAIS	78
4.2.1 Granulometria a laser RPP	78

4.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)	78
4.2.3 Difratometria de raios-X (DRX)	78
4.2.4 Produção das argamassas	79
4.2.5 Índice de consistência	79
4.2.6 Resistência à compressão	80
4.2.7 Pozolanidade do RPP-M	80
4.2.8 Análise térmica TG	80
4.2.9 Calorimetria	81
4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
4.2.11 Retração autógena	82
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RPP	84
5.1.1 Análise Granulométrica	84
5.1.2 Análise Química por FRX	85
5.1.3 Difratometria de Raios X (DRX)	88
5.2 CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS	90
5.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	91
5.4 POZOLANIDADE DO RPP-M	100
5.5 TERMOGRAVIMETRIA	101
5.6 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO	103
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	105
5.8 RETRAÇÃO AUTÓGENA	108
6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	111
6.1 ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	111
6.2 ANOVA – RETRAÇÃO AUTÓGENA	111
7 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

Esse estudo tem como tema o aproveitamento do resíduo de polimento de porcelanato (RPP), gerado no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, polidos e retificados, nas indústrias cerâmicas da região de Criciúma. O objetivo é verificar a viabilidade de utilização deste material em substituição parcial ao cimento Portland, observando a evolução das propriedades mecânicas, seu efeito sinérgico ou pozolânico, juntamente com seu efeito sobre o fenômeno da retração autógena, que é um agente causador de problemas patológicos.

Mesmo ocorrendo sua queima a 1200°C, o resíduo do polimento e da retífica não se torna inerte, pois os metais pesados presentes nos abrasivos das cabeças polidoras e, até mesmo, os da própria composição do material cerâmico, não se alteram com a queima. Em países onde existem grandes produtores de cerâmica como o Brasil, propostas foram estudadas a fim de reaproveitar este material. Estudos foram realizados utilizando o resíduo do polimento do porcelanato na própria produção do revestimento cerâmico (DAGOSTIM, 2008; MARQUES et al., 2007), e cerâmicas celulares (BERNARDIN et al., 2006; BERNARDIN et al., 2007).

No entanto, pesquisas relacionadas a sua utilização em materiais cimentícios são escassas. Aspectos físicos e químicos observados em estudos realizados com RPP em adição ou substituição parcial do cimento indicam que o rejeito tem potencial para ser utilizado como material cimentício suplementar (SCM) (ANDREOLA et al., 2010; PELISSER et al., 2012; SILVA, 2005; BIGNOZZI et al., 2011), minimizando o impacto ambiental com redução de deposição em aterros controlados.

Outro aspecto importante a ser observado referente à utilização do resíduo de polimento de porcelanato esta na cadeia produtiva do concreto, com a redução do impacto ambiental causado pela produção do cimento Portland a partir de sua utilização com material cimentício suplementar e, conseqüentemente, aumentando o rendimento do cimento. Apesar dos esforços em diminuir as emissões de CO₂ com a substituição de clínquer por outros materiais, melhoria da eficiência energética dos fornos, a substituição de combustíveis e captura de CO₂ na produção do cimento, estes não são eficazes o suficiente para compensar o aumento da produção. O cimento foi estimado como responsável por 5% das emissões totais de CO₂ em 2003 para 8% em 2006, para o ano de 2050 estima-se que a produção de cimento será responsável por entre 20% (IEA; WBCSD, 2009 apud PACHECO-

TORGAL, 2013) e 30% (MULLER; HARNISCH, 2008 apud PACHECO-TORGAL, 2013). Outro aspecto importante dos benefícios da utilização de resíduos em substituição ao cimento é o fato de que alguns destes materiais como escória de alto forno e cinzas volantes foram considerados livres de CO_2 , (PACHECO-TORGAL, 2013) e considerados materiais cimentícios suplementares (SCMs), tornando a confecção de cimentos mais eficientes.

Neste contexto da utilização de resíduos como materiais de substituição a outras matérias primas, Leite (2001), comenta que a reciclagem é a melhor alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pelo consumo de matérias primas e a geração desordenada de resíduos e que nos últimos anos, esta prática vem sendo incentivada em todo o mundo, seja por questões políticas, econômicas ou ecológicas. John (1996 apud LEITE, 2001), comenta que o mercado da construção civil apresenta-se como uma das grandes alternativas para o consumo de materiais reciclados, pois a atividade de construção é realizada em qualquer região, o que já reduz custos, como o de transporte. Além disso, os materiais necessários para produção da grande maioria dos componentes de uma edificação não necessitam de grande sofisticação técnica e a grande abrangência de aplicações que um resíduo beneficiado pode ter é um ponto importante no conjunto da análise da possibilidade de sua reutilização. Portanto a indústria do cimento deve encontrar novas estratégias que visam a diminuição das emissões de CO_2 e que sejam ambientalmente e economicamente viáveis abrindo um campo amplo para pesquisas, buscando soluções para o cimento industrializado, aumentando a resistência e durabilidade dos concretos.

Neste trabalho pretende-se estudar o resíduo gerado no processo de polimento e lapatura de placas cerâmicas de porcelanato e monoporosa (RPP-M), obtido em empresas produtoras de revestimentos cerâmicos do Sul do Estado de Santa Catarina como material cimentício suplementar. Uma identificação e caracterização mais abrangente de sua constituição, a quantificação de sua interação química com o cimento, a alteração das propriedades quando aplicado em argamassa foram avaliadas nessa pesquisa. Esse estudo contribui para o desenvolvimento de materiais cimentícios mais eficientes, para melhoria do rendimento do cimento, para a utilização de resíduos industriais e para sustentabilidade do uso de concretos e argamassas na indústria da construção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa é avaliar a variação das propriedades na utilização do resíduo do polimento de porcelanato (RPP) e seu efeito como material cimentício suplementar (SCM) em cimento Portland.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros físicos e químicos do RPP e sua variabilidade num período de dois a três meses.
- Classificar o RPP quanto à pozolânicidade de acordo com as normas técnicas NBR12653 (1992), ASTM C-311 (1996) e ASTM C 618 (2005) e seu potencial para ser utilizado como material cimentício suplementar.
- Avaliar o efeito do RPP no endurecimento dos materiais cimentícios.
- Verificar o potencial do RPP para minimizar os efeitos da retração autógena de pastas cimentícias.
- Contribuir para o desenvolvimento de materiais mais econômicos e com menor impacto ambiental.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CIMENTO PORTLAND

A ASTM C-150, define o cimento Portland como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem de clínqueres constituídos por silicatos de cálcio e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio. O cimento Portland é produzido por meio da fusão a 1450°C , de um material rico em cálcio (calcário) e outro argiloso (caulim, argila) formando os clínqueres. Na etapa de moagem são adicionados o gesso que é um inibidor do endurecimento inicial e ainda outros produtos, como a pozolana que tem a função de aumentar a resistência a meios agressivos e a permeabilidade e o fíler calcário que melhora a trabalhabilidade das pastas de cimento.

Segundo Mehta e Monteiro (2006), as reações que acontecem no forno de cimento com a pedra calcária ($\text{CaO} + \text{CO}_2$) e a argila ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), na produção do clínquer, formam quatro compostos considerados os principais constituintes químicos do cimento, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1- Principais compostos do cimento

COMPOSTO	COMPOSIÇÃO EM ÓXIDOS	ABREVIACÃO	NOME
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	Alita
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	Belita
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Celita
Ferroaluminat o tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Ferrita

COMPOSTOS SECUNDÁRIOS

MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	CaO	FeO	SiO_2	Al_2O_3
Óxido de Magnésio	Trióxido de enxofre	Óxido de Potássio	Dióxido de Sódio	Óxido de Cálcio	Óxido de ferro	Dióxido de Silício	Óxido de Alumínio

Fonte: Taylor (1992).

Segundo Silva (2005), algumas fases em menores quantidades, denominadas de compostos secundários, mas que ainda influenciam no desempenho podem ser encontradas, tais como o periclásio (MgO) e a

cal livre (CaO). Os óxidos de cálcio e de magnésio dão origem a reações expansivas por fixação de água, a hidratação do MgO provoca o aumento do volume e produz sais solúveis que enfraquecem o concreto quando exposto à lixiviação.

3.1.1 Estrutura da pasta de cimento Portland hidratada

Os dois maiores componentes do cimento Portland são o C_3S e o C_2S , juntamente com outras fases importantes como o C_3A , C_4AF e o regulador de pega, a gipsita. Os produtos primários de hidratação são os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). O restante da matriz cimentícia é composto pela etringita (AFt) e o monossulfoaluminato (AFm), partículas de cimento não hidratadas e água contida nos poros de vários tamanhos. Os poros maiores são chamados de poros capilares e tem diâmetro entre 0,1 e 10 μm . A água que não é incorporada nos produtos hidratados preenche estes poros, que influenciam fortemente o desempenho mecânico e a durabilidade do material.

3.1.2 Fases sólidas

O C-S-H e a Portlandita representam, respectivamente, cerca de 70% e 20% dos produtos de hidratação (% em massa) para uma pasta de cimento Portland comum totalmente hidratada. As fases hidratadas minoritárias, tais como a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio, representam os 10% restantes. As reações químicas entre a água e os constituintes anidros, que conduzem à formação dos produtos hidratados, são esquematizadas na tabela 2 (REGOURD, 1982).

Tabela 2 – Principais compostos do cimento e os produtos da hidratação

Fases anidras	Fases hidratadas
C_3S	C-S-H + CH
C_2S	C-S-H + CH
C_3A	$C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_{13}$
C_3A +gipsita	$C_3A.3CS.H_{32} + C_3A.CS.H_{12} + C_4AH_{13}$
C_4AF	$C_2(A,F)H_8 + C_4(A,F)H_{13} + C_3(A,F)H_6$
C_4AF +gipsita	$C_3(A,F).3CS.H_{32} + C_3(A,F).CS.H_{12} + C_4(A,F)H_{13}$

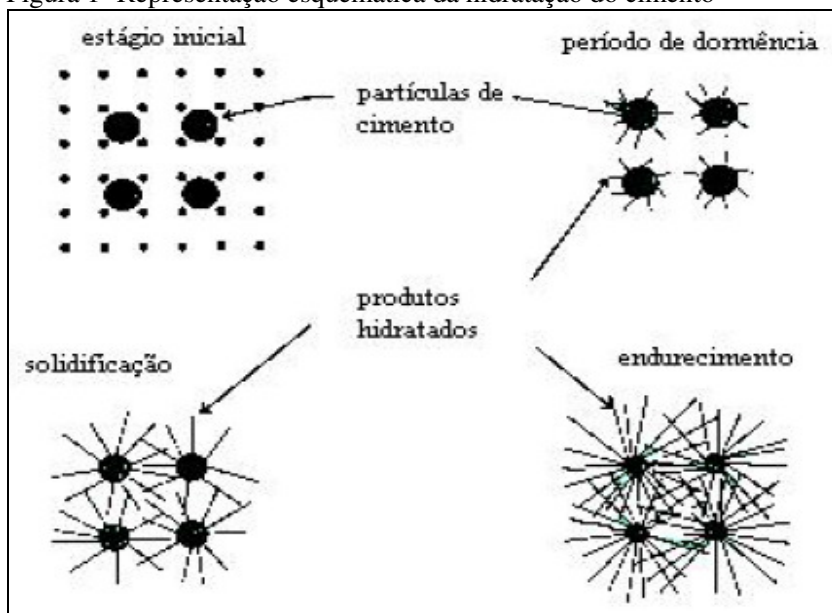
Fonte: Regourd (1982).

3.1.3 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento inicia com a dissolução das partículas sólidas do cimento pela água formando íons, liberando uma grande quantidade de calor. Após os 15 minutos iniciais a taxa de evolução de calor diminui gradativamente até próximo de zero, marcando o início do período de indução (dormência). Durante um período de 2 a 4 horas a mistura se mantém em estágio pastoso. Ao término do período de indução, inicia-se o período de aceleração, com a formação rápida dos silicatos de cálcio e o calor evolui rapidamente. Durante as próximas 8 horas, a máxima temperatura é atingida e começa o primeiro endurecimento, marcando o período de desaceleração (JUENGER, 1999).

De acordo com Carvalho (2002), a hidratação do cimento Portland compreende a soma de todas as reações dos compostos individuais do cimento, ocorrendo de maneira simultânea, com a sobreposição e interação entre cada uma delas. A figura 1 apresenta um esquema de hidratação do cimento.

Figura 1- Representação esquemática da hidratação do cimento



Fonte: Carvalho (2002).

Segundo Bishnoi e Scrivener (2009) o mecanismo e a velocidade de hidratação variam com o progresso da reação e referente às fases de hidratação do C_3S realizam a seguinte classificação:

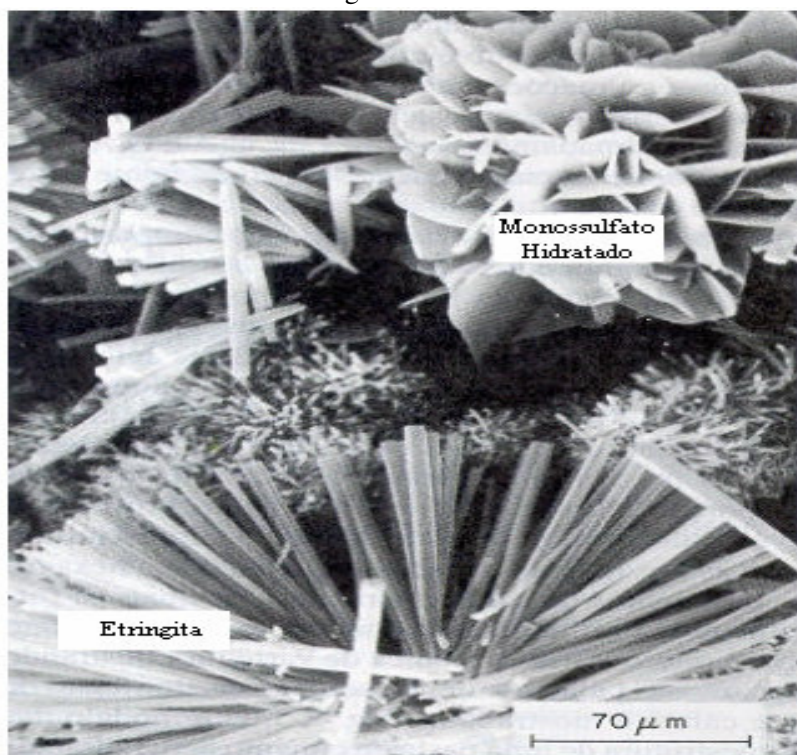
- Período de dissolução: atribuído à rápida dissolução da alita em água;
- Período de indução: durante a hora seguinte, em que baixa atividade é observada;
- Período de aceleração: a taxa de hidratação aumenta durante várias horas;
- Período de desaceleração: a taxa de hidratação é reduzida a níveis muito baixos;
- Período de hidratação lento: onde a taxa de hidratação é lentamente reduzida.

Segundo Taylor (1992) três processos podem controlar a velocidade de hidratação do cimento: primeiramente a nucleação e o crescimento do C-S-H fixa a velocidade de reação, ao ponto, em que as fases anidras não consigam mais fornecer de forma rápida os íons, passando a controlar a velocidade de reação até que a permeabilidade da camada envolvente diminua há níveis que a velocidade de fusão se torne o fator limitante. Por sua vez, a Portlandita (CH) cristaliza-se na forma de placas hexagonais empilhadas entre os grãos de cimento parcialmente hidratados e dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das impurezas no sistema, o tamanho dos cristais varia entre alguns micrômetros e algumas centenas de micrômetros, apresentando-se em formas não definidas ou até pilhas de placas geometricamente bem definidas. O hidróxido de cálcio pode também ocorrer como revestimento de poros e substâncias estranhas ou mesclado com C-S-H que apresenta uma estrutura em forma de discos ou em esferas. O excesso de hidróxido de cálcio na pasta prejudicaria as propriedades mecânicas e a resistência a ataques químicos. Por outro lado, sua presença se faz necessária no processo de passivação do aço no concreto.

Segundo Silva (2005), as reações de hidratação dos aluminatos são caracterizadas pelo enrijecimento da pasta de cimento, onde a rápida reação do C_3A com a água provoca a perda da trabalhabilidade da pasta. Por esta razão, há a necessidade da adição de sulfato $CaSO_4$ (gipsita) para retardar a reação. A presença de sulfato na hidratação dos aluminatos resulta no $C_6AS_3H_{32}$ (etringita), com forma acicular e em $C_3A_3S_3H_{24}$ (monossulfatos hidratados), na forma de placas hexagonais delgadas.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), devido à alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa, as agulhas de etringita começam a se formar minutos após o início da hidratação e são responsáveis pelo fenômeno de enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial. Após alguns dias, quando o sulfato for consumido, a etringita pode tornar-se instável e decompor-se para formar o monossulfato hidratado, uma forma mais estável. A figura 2 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita.

Figura 2 - Cristais hexagonais de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita.



Fonte: Mehta e Monteiro (2006)

Taylor (1992) comenta que alguns grãos não hidratados de clínquer, dependendo da distribuição, grau de hidratação e tamanho das partículas, podem ser encontrados na microestrutura, mesmo em idades

mais avançadas. Primeiramente as partículas menores são dissolvidas com a adição da água, as partículas maiores reduzem de tamanho, já que os produtos de hidratação cristalizam-se em torno destas. Devido à falta de espaço e em idades mais avançadas, a hidratação “interna” dos grãos do clínquer resulta na formação de um produto de hidratação muito denso, cuja morfologia, às vezes, parece uma partícula do clínquer original.

As reações de hidratação dos silicatos que tornam o cimento um ligante, ocorrem na pasta de cimento e água após algumas horas do início da hidratação do cimento, onde os silicatos e aluminatos (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), formam produtos hidratados, instituindo com o tempo firmeza e resistência à pasta de cimento (NEVILLE, 1997). As reações do C_3S e C_2S com a água resultam na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH). O C_3S é o componente responsável pela resistência inicial da pasta endurecida e pelo aumento de sua resistência final, já o C_2S é responsável pelo aumento da resistência em idades avançadas.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), as reações do C_3S resultariam na produção de 61% de $C_3S_2H_3$ (silicato de cálcio hidratado) e 39% de $Ca(OH)_2$ (hidróxido de cálcio), o que representa 50% a 60% do volume de sólidos da pasta de cimento completamente hidratada, necessitando de 24% de água para hidratar-se.

O C-S-H pode ser considerado um material lamelar, semicristalino, intrinsecamente complexo principalmente em relação às forças de ligação, formado por um empilhamento de partículas com espaçamento de 11Å a 15 Å, similar ao mineral de tobermorita, (RICHARDSON, 2008). Sua composição química é variável e dependerá da relação A/C, temperatura, concentração de cálcio na fase aquosa, presença de aditivos e idade de hidratação (CARVALHO, 2002). A reação do C_2S resulta em 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de $Ca(OH)_2$, com 20% a 25% da massa de sólidos hidratados e necessita apenas de 21% de água para sua hidratação. A etringita e o monossulfato de cálcio ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos da pasta hidratada. Além dos compostos, uma estrutura de poros se desenvolve durante a hidratação do cimento e é influenciada pela relação água/cimento.

3.1.4 Os vazios

A resistência mecânica da pasta cimentícia é influenciada pela porosidade e diretamente em função da forma e da distribuição desses

vazios. Além dos vazios de ar incorporados, a porosidade da pasta de cimento se distribui das seguintes formas (SILVA, 2005):

- Poros de gel: com vazios na ordem de 2 a 25 Å, não influencia na resistência mecânica da pasta, devido ao seu tamanho reduzido, dificultando, sob baixos esforços, o início de trincas (Silva, 2005). Se a quantidade de água for suficiente para hidratar completamente o cimento, a relação a/c afeta pouco essa porosidade e como o volume de gel aumenta com o avanço da hidratação, o volume de poros de do gel também aumentara, sendo diretamente dependente do grau de hidratação ou da maturidade da pasta (FOLLIOT e BUIL, 1982).
- Os vazios capilares que segundo Neville (1997), são espaços não preenchidos pelos produtos hidratados, influenciam em grau menor na resistência da pasta de cimento e dependem tanto da relação água/cimento como do grau de hidratação. Segundo Folliot e Buil (1982) são poros que correspondem aos poros de grande diâmetro e que aumentam a dimensão com relação a/c e o volume total para uma determinada idade. Inversamente, para uma determinada relação a/c, eles diminuem com a idade e são os vestígios dos espaços intergranulares da pasta fresca. Seu tamanho médio estimado, a partir de medição de pressão de vapor, está na ordem de 1,3 µm, e em pastas maduras, com maior teor de sólidos, os capilares podem ser bloqueados e segmentados pelo gel de hidratação, tornando-se poros capilares interligados somente pelos poros de gel (NEVILLE, 1997).
- Poros de ar incorporados são geralmente esféricos, enquanto os poros capilares têm formas irregulares. Por razões intencionais, aditivos podem ser adicionados ao cimento com o intuito de incorporar pequenos poros na pasta. Suas dimensões variam de 50 até 200 µm (FOLLIOT e BUIL, 1982). Poros de ar incorporado possuem forma esferoidal e dimensões maiores que os vazios capilares e a sua presença se deve a uma má vibração do concreto durante o adensamento para retirada do ar incorporado. Devido as suas grandes dimensões reduzem sensivelmente a resistência do concreto e aumentam sua permeabilidade (SILVA 2005).

3.1.5 Água de hidratação

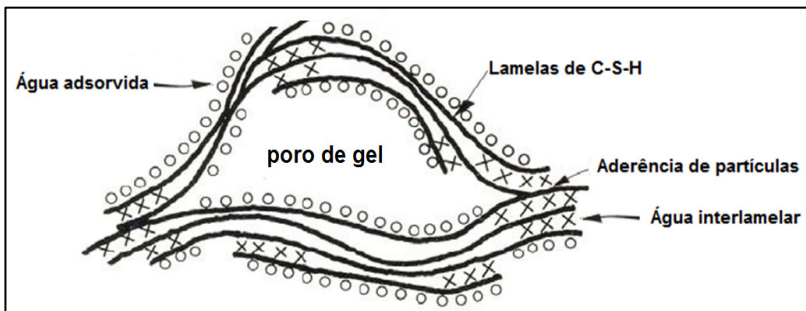
Devido à grande área específica do gel de C-S-H, as pastas de cimento possuem uma grande afinidade com a água, em consequência, estas se tornam muito sensível a perda desta água (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A água na mistura, primeiramente forma uma suspensão com o cimento, que com o processo de hidratação, assume formas diferentes, que conforme Balthar (2004) são classificadas de acordo com o Modelo de Feldman e Sereda, em água livre, quimicamente ligada e adsorvida.

- Água livre: é a água livre para as reações de hidratação, onde o excesso fará ocupar os poros capilares maiores da mistura e a diminuição desta nos poros pode ocorrer por troca com o ambiente, reação com o cimento anidro ou por adsorção na superfície dos hidratados formados. Em todos os casos há formação de meniscos no limite água-ar, que induzirão os fenômenos de retração.
- Água interlamelar ou quimicamente ligada: é a água intersticial (combinada) aos hidratos, fazendo parte da estrutura dos produtos hidratados (C-S-H e CH) na forma de água de solvatação ou de cristalização. Segundo Mehta e Monteiro (1994), é a água de hidratação e só é removida quando o cimento hidratado se decompõe completamente por aquecimento a temperaturas de 1000°C, e sua remoção provocará grande retração.
- Água adsorvida: é a água localizada próxima à superfície do sólido devido às forças intermoleculares de atração superficiais (molhagem) ou transferências de elétrons (estabilização das folhas de C-S-H), submetidas ao campo de forças elétricas superficiais dos hidratados. É responsável pela fluência dos materiais à base de cimento. Sua remoção é a principal causa da retração desses materiais durante a secagem (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A figura 3 ilustra os diferentes tipos de água presentes na estrutura da pasta de cimento endurecida segundo modelo de Feldman e Sereda.

Figura 3 - Modelo de Feldman e Sereda: água presente na estrutura da pasta de cimento endurecido.



Fonte: Balhtar (2004 - modificada pelo autor).

3.1.6 Pega

O termo pega segundo Neville (1997), se dá ao fenômeno de enrijecimento da pasta de cimento, ou seja, refere-se à mudança do estado fluído para um estágio rígido e embora adquira certa resistência, a pega se distingue do endurecimento, que se refere ao aumento de resistência de uma pasta de cimento após a pega. De processo lento, onde alguns mecanismos se processam, a pega pode ser dividida em três fases: ante-pega, pega e pós-pega.

3.1.6.1 Ante-pega

Ou falsa pega, segundo Balhtar (2004), o concreto se apresenta como uma suspensão de grãos (fase granular) em um líquido viscoplástico (fase ligante). Esta fase condiciona o arranjo espacial do esqueleto que será formado durante a pega. Dependendo do tipo de cimento, aditivos e das condições de temperatura ambiente do concreto, pode ser uma fase mais ou menos longa com duração entre 2 a 24 horas, influenciando na estruturação e características da pasta de cimento, afetando as propriedades mecânicas e de durabilidade. As reações de hidratação nesta fase não se iniciaram e os fenômenos de floculação, segregação, exsudação e contração química podem ocorrer na mistura.

Segundo Balhtar (2004), a floculação é o primeiro fenômeno que pode ser observado após o contato entre a água e o cimento anidro durante a mistura. As partículas de cimento Portland apresentam cargas positivas e negativas em suas superfícies e tendem a flocular em contato com um líquido polar como a água, causando o aprisionamento de água

em seu interior, impedindo a dispersão uniforme das partículas na mistura, diminuindo a trabalhabilidade.

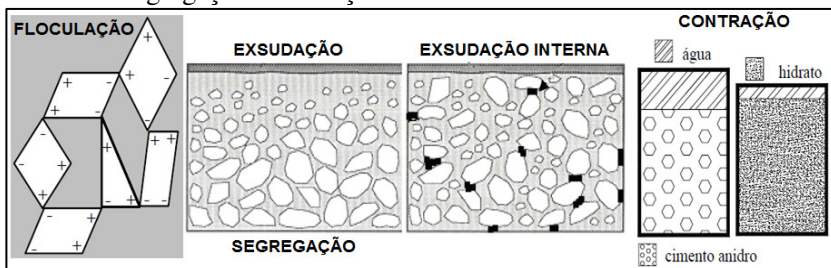
Ainda segundo Balthar (2004), a água possui funções físicas de permitir as propriedades reológicas necessárias para o lançamento do concreto e a química de hidratar o cimento. Adicionando-se mais água à mistura, além de necessário para a hidratação, melhora o nível de trabalhabilidade, porém, em contra partida aumenta a porosidade, prejudicando as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto. Para concretos de alto desempenho é necessário o uso de aditivos químicos que impeçam a floculação dos grãos de cimento sem o acréscimo de água à mistura.

O fenômeno da segregação na ante- pega, segundo Bathar (2004), é definido pela separação dos constituintes de uma mistura heterogênea, com uma distribuição não-uniforme destes em um volume específico. Na segregação, durante o lançamento do concreto nas fôrmas, por ação da gravidade, os grãos maiores tendem a se depositar na base e a pasta de cimento, juntamente com os grãos menores, são carregados para a superfície. A má dosagem e o mau adensamento são os responsáveis pela ocorrência deste fenômeno.

A exsudação que pode ocorrer durante a ante pega, trata-se de uma forma de segregação, onde a sedimentação dos grãos de cimento e dos finos da fase granular, separando parte da água presente na pasta de cimento, formam uma película de água clara na superfície do concreto. A água também pode exsudar internamente entre as partículas de agregados, tornando essa região mais fraca, propensa à fissuração.

A contração Le Chatelier ou contração química é observada quando o volume de hidratos formados é inferior à soma dos produtos de hidratação. Ela ocorre enquanto o concreto não endurece e este fenômeno de redução de volume se dá na direção da gravidade, já que o material ainda é fluido. Ainda segundo Holt e Leivo (2003 apud BALTHAR, 2004), as reações exotérmicas dos sulfatos e aluminatos geram produtos com volumes inferiores aos dos agregados e sua magnitude é maior durante as primeiras horas. Fatores como finura e eficiência de dispersão do cimento na mistura influenciam este fenômeno. A figura 4 apresenta os quatro fenômenos que podem ocorrer durante a ante- pega.

Figura 4 - Ilustração dos fenômenos de floculação, exsudação, segregação e contração



Fonte: Balthar (2004 – modificado pelo autor).

3.1.6.2 Tempo de pega

Para Souza (2011) o termo pega faz referência ao enrijecimento da pasta de cimento, mudança do estado fluido para o estado rígido e embora a pasta adquira certa resistência, o endurecimento é responsável pelo ganho de resistência da pasta de cimento depois da pega. O tempo de pega do cimento diminui com o aumento da temperatura, mas acima dos 30°C, observa-se o efeito inverso e em temperaturas baixas a pega é retardada.

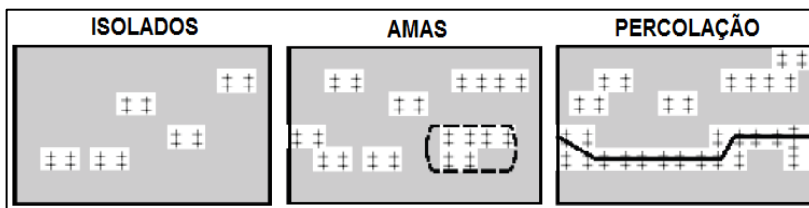
Balthar (2004) afirma que a pega é um período de transição, do estado fluido para o estado sólido e ocorre devido à evolução das reações seletivas dos compostos C_3A , C_3S e C_2S na fase de hidratação do cimento. É uma etapa importante, pois confere à pasta de cimento as propriedades mecânicas (resistência à compressão, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, etc.), que não existiam, sendo dependente direto da temperatura, composição química e aditivos.

Acker (1988 apud BALTHAR, 2004) analisa o desenvolvimento da pega por meio da teoria da percolação, onde o estabelecimento de uma ligação mecânica entre grãos de cimento constitui um acontecimento elementar e estes se apresentam no volume de maneira aleatória e isolada. Em seguida ocorre a formação de amas, subconjuntos contínuos de grãos ligados mecanicamente e no final, a aparição do primeiro caminho contínuo de grãos, atravessando o conjunto, ligando uma face do volume à sua face oposta, transformando o concreto do estado fresco fluido em um esqueleto rígido. A figura 5 ilustra o desenvolvimento da pega por meio da teoria da percolação.

Segundo Carvalho (2002), a partir do limiar de percolação, parâmetros característicos de sólidos como as propriedades de

resistência à compressão, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, etc., passam a existir e o esqueleto formado pode apresentar fissuração. Fatores como relação água/cimento, granulometria do cimento, temperatura da pasta de cimento antes do início da pega, composição do cimento, adições minerais e aditivos químicos, influenciam em maior ou menor grau no tempo de pega das pastas cimentícias.

Figura 5- Fenômeno ilustrativo do desenvolvimento da pega de pastas cimentícias



Fonte: Balthar (2004 – modificado pelo autor).

3.1.6.3 Pós-pega

Segundo Carvalho (2002), esta fase é muito importante para a evolução das propriedades mecânicas do concreto e está intimamente ligada ao desenvolvimento do esqueleto poroso da pasta de cimento endurecida, resultado da continuidade da hidratação do cimento ou dos aditivos minerais.

Balthar (2004), afirma que este esqueleto rígido com certa porosidade inicial é formado por capilares que serão preenchidos pelos hidratados desta fase ou dos aditivos minerais. As características como forma e distribuição destes poros, irão influenciar na formação da microestrutura e consequentemente as propriedades e durabilidade do concreto. Neste período ocorrem os fenômenos da retração autógena e retração por secagem.

3.1.7 Retração autógena

Os materiais cimentícios se deformam quando submetidos a ações mecânicas, térmicas e hídricas. Para as ações térmicas e hídricas, as componentes exógenas e endógenas podem ser distinguidas (GARCIA, 2001).

Na componente exógena são geradas as deformações não uniformes no volume, levando a criação de tensões na peça causadas pelo desequilíbrio térmico e hídrico entre o material e o meio externo. Dentre as deformações exógenas existentes tem-se:

- Retração plástica: ocorre na superfície da peça por meio da evaporação da água logo após a moldagem, tanto para pastas, argamassas ou concretos ainda no estado fresco;
- Retração por secagem: acontece em ambientes cuja umidade está abaixo da condição de saturação, pois o fenômeno é decorrente da perda de água para o ambiente;
- Retração térmica: inicia-se com o pico de evolução da temperatura por acúmulo de calor de hidratação (grandes massas de concreto) e ao sofrer aquecimento por uma fonte de calor (temperatura externa);
- Retração por carbonatação: causada pela perda de água da reação química de carbonatação e pela dissolução do Ca(OH)_2 em zonas onde este está sob tensão, é pouco significativa, e na maioria dos casos pode ser negligenciada.

A componente endógena é uma propriedade intrínseca do material, onde é gerada deformação uniforme que só levará à fissuração se houver um impedimento, pelo menos parcial, à ocorrência desta deformação. A retração autógena é a retração do material sob condição isotérmica e sem troca de umidade com o ambiente. A água dos poros capilares é retirada pela hidratação do cimento anidro, sem perda de massa em temperatura constante.

Essa água que migra para participar das reações de hidratação ou adsorver-se na superfície dos recém formados C-S-H e CH, formando meniscos nos poros, gera tensões superficiais que induzem à retração autógena (RA). É responsável pela variação de volume da pasta de cimento e é similar ao mecanismo da retração por secagem, ocorrendo somente se a água dos poros não for repostada por fontes externas, acarretando na diminuição do volume interno de água. Este fenômeno ocorre mais facilmente em peças de grandes dimensões.

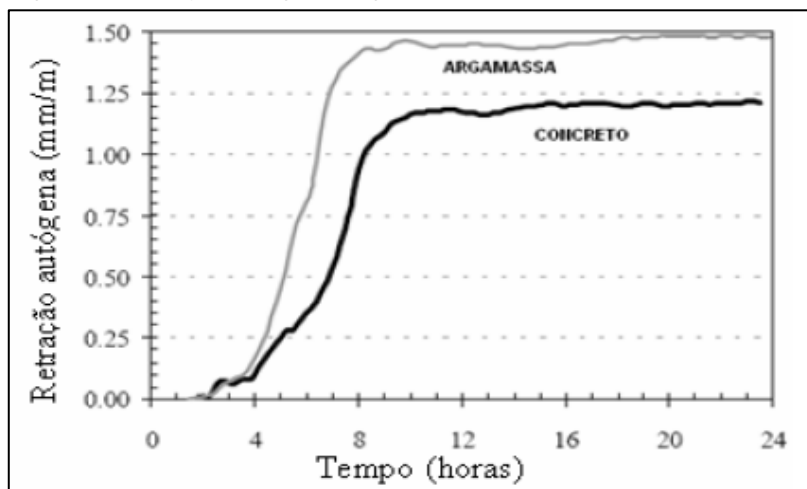
Segundo Balhtar (2004), as tensões de restrição resultantes das deformações de origem térmica e da RA podem ser responsáveis pela fissuração do concreto em idades jovens, em especial os CADs (concretos de alto desempenho). O início da RA se dá com o acontecimento do ganho de resistência da mistura cimentícia, momento em que se torna um sólido, sendo dependente da evolução das

propriedades mecânicas, que na pasta de cimento ocorrem em escala nanométrica e micrométrica.

Segundo Neville (1997), esse processo é intrinsecamente restringido pelo esqueleto rígido da pasta de cimento hidratada, e no caso de argamassas e concretos, pelos agregados constituintes, sendo mais intensa na pasta de cimento pura. Usualmente é expressa como uma deformação linear, acompanhando a retração hidráulica, embora tenha comportamento tridimensional, com valores típicos de retração na ordem de 40×10^{-6} após um mês e 100×10^{-6} após cinco anos.

Silva e Dantas (2005), em seus estudos de retração autógena em CAD's mencionam que a retração de um concreto endurecido é menor do que somente a da pasta de cimento hidratada, para mesma relação água/aglomerante, isto se deve à rigidez relativa do arcabouço de agregado graúdo que se opõe à redução do volume aparente do concreto, conforme a figura 6.

Figura 6 - Retração autógena Argamassa x Concreto



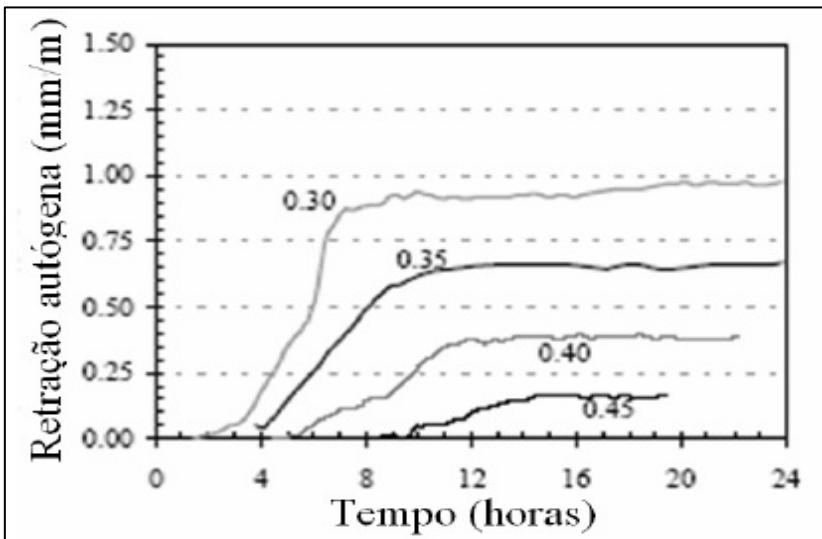
Fonte: Silva e Dantas (2005).

Segundo Silva e Dantas (2005), ao contrário dos concretos comuns, nos CAD's que possuem pequenas reservas de água, a RA é muito significativa.

Neville (1997) afirma que além da relação água/cimento, a retração autógena tende a aumentar com o aumento de temperatura, com teores maiores e cimentos mais finos, cimentos com altos teores de C_3A

e C_4AF , aditivos minerais (sílica ativa) e superplastificantes. A figura 7 mostra, segundo estudos de Silva e Dantas, a evolução da retração autógena em concretos para diferentes relações A/C.

Figura 7 - Evolução da retração autógena em concretos com diferentes A/C



Fonte: Silva e Dantas (2005).

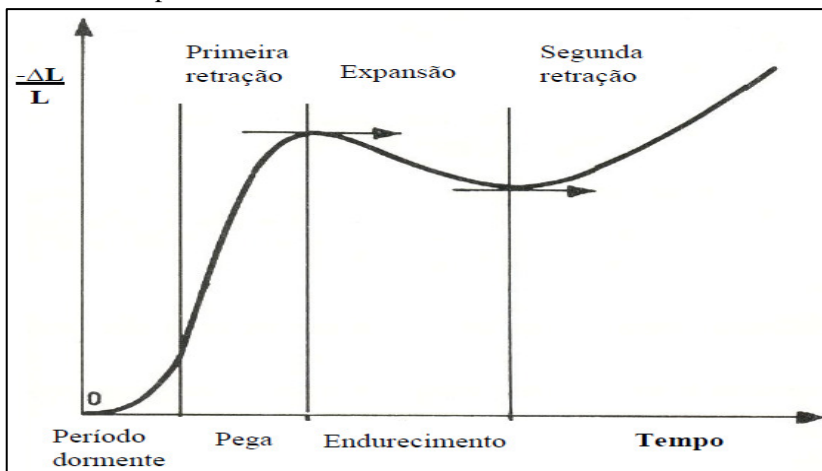
O mecanismo da retração autógena segundo Balthar (2004) e Tavares (2008), pode ser dividido em três fases e a evolução da retração autógena em relação ao tempo está relacionada com a cinética de hidratação do cimento:

- Retração inicial: ocorre no período de 2 a 3 horas após mistura, associada ao início das reações de hidratação e à contração Le Chatelier;
- Expansão: entre 4 e 10 horas pós mistura, podendo prolongar-se por até 20 horas e ocorre devido à precipitação de grandes cristais de etringita durante a pega;
- Segunda retração: ou retração por secagem, inicia-se na pós-pega, cessando com a finalização da hidratação do cimento, onde as deformações de retração são muito importantes em sua amplitude;

Segundo Laplante (1993) apud BALTHAR (2004), estas definições de retração estariam em contradição ao conceito de que a

retração só inicia-se a partir do momento em que o material se transformou em um sólido, no limiar de percolação, sendo a segunda retração conceituada como retração autógena, como mostra a figura 8.

Figura 8 - Deformações autógenas da pasta de cimento segundo Laplante



Fonte: Balthar (2004).

3.1.7.1 Mecanismos da retração autógena

Segundo Balthar (2004), o fenômeno da retração volumétrica que ocorre em estruturas de matriz cimentícia pode ser provocado por mecanismos simultâneos na estrutura da pasta de cimento. Estes mecanismos que provocam a variação dimensional de corpos cimentícios à base de cimento Portland, e estão relacionados com perda ou ganhos de água ou variação térmica são:

- tensão ou depressão capilar: ocorre pela perda de água condensada, sujeita à pressão capilar dentro dos poros e pode ser determinada pelas equações de Laplace e Kelvin;
- pressão de desligamento: ou pressões de separação, no mesmo poro capilar, existem superfícies sólidas muito próximas além do permitido pela teoria de depressão capilar;
- variação da tensão superficial: é resultante do desequilíbrio de forças na interface entre um material sólido e outro líquido, provocando tensões de compressão no sólido.

Balthar (2004) comenta que a adsorção de um filme de água na superfície do grão de cimento, diminui a tensão superficial ao seu redor, com redução do nível da energia livre na superfície, provocando a expansão do volume. De modo contrário, a remoção, provoca a retração. A este mecanismo, as baixas umidades relativas, intensificam as deformações de retração, não sendo então o principal causador da retração autógena, onde normalmente a umidade relativa não é inferior a 75%.

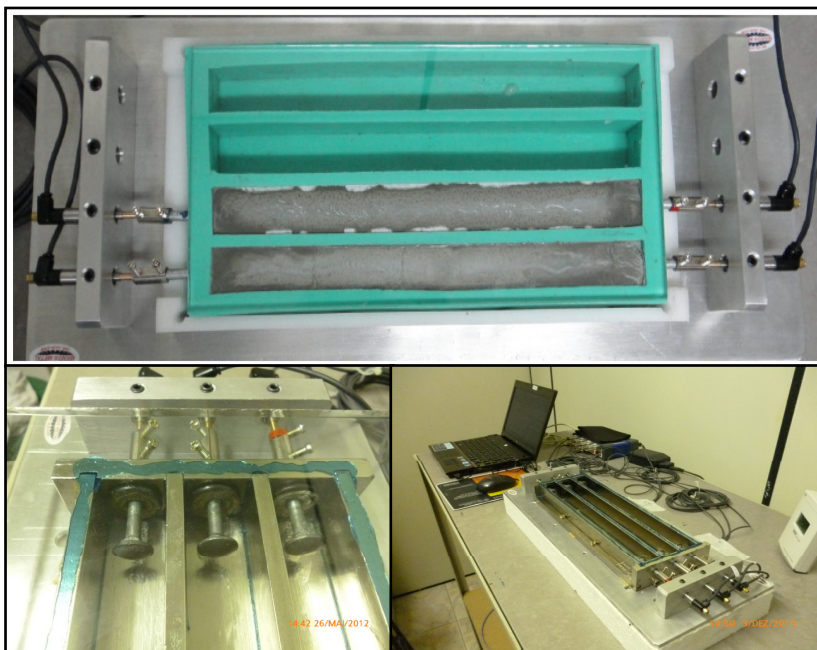
3.1.7.2 Medições

Segundo Hasparyk et al. (2005) apud Tavares (2008), referente à medição da retração autógena, não existe um consenso sobre padrões de ensaio, o que se pratica de forma genérica é a medição por meio de corpos de prova selados, onde a água é impedida de sair devido à aplicação de tratamento na superfície dos corpos de prova. As medidas tomadas para combater a retração autógena têm como objetivo a redução das tensões causadas pelos meniscos criados pela auto secagem, hidratando a pasta com água externa, ou usando aditivos químicos misturados a mesma.

As medidas de retração autógena normalmente são feitas por meio da medição da variação dimensional linear de um corpo de prova, previamente vedado para que não ocorram as trocas de umidade com o ambiente. As medições devem ser feitas com equipamentos de grande precisão, capazes de captar pequenas variações nas dimensões dos corpos de prova. Podem ser analógicos ou eletrônicos que permitem um programa de medições com mais leituras e simultaneamente o tratamento dos dados por meio de software incorporados. As figuras 9 e 10 ilustram exemplos de equipamentos utilizados para medir variações dimensionais de corpos de prova cimentícios. Na figura 9, este equipamento digital é composto de uma bancada com forma prismática tripla ou quádrupla de 25x25x285mm para ensaios de retração e expansão, podendo ser de material flexível (borracha ou silicone) e/ou metálico, com superfície de baixa rugosidade e encaixes para colocação dos pinos de referência, NBR 13583 (1996) e 8490 (1996). A estes pinos de referencia são acoplados os LVDTs (*Linear Variable Differential Transformer*) presos a suportes fixo, responsáveis pelas leituras de deslocamentos, juntamente com um sistema de aquisição e software de tratamento dos dados. A vantagem deste tipo de equipamento esta na quantidade e na precisão das leituras realizadas em um programa de medição pré ajustado automaticamente, sem a

necessidade de um operador, permitindo quase que instantaneamente e com grande precisão, captar as variações dimensionais ocorridas no início da hidratação do cimento, após a argamassa ser lançada nas fôrmas. Para o ensaio de retração autógena, a sala deve ser climatizada com temperatura constante de 20°C e o sistema de formas deve estar totalmente isolado e selado a fim de evitar a perda de umidade para o ambiente (NBR 12650, 1992).

Figura 9 - Exemplo de comparador eletrônico de expansibilidade/retração

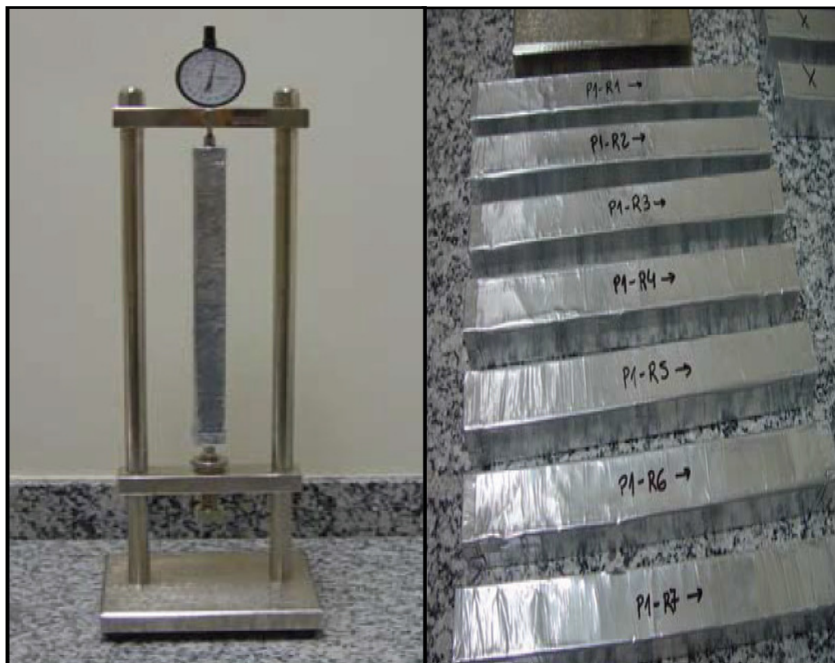


Fonte: Autor (2013).

A figura 10 apresenta um sistema analógico para medição da retração ou expansão de corpos de prova cimentícios. Neste sistema as medições nas peças são realizadas por meio de um relógio comparador analógico ou digital, fixo em uma estrutura pré-ajustada e estabilizada que permite realizar as medições. Além de simples e relativa precisão este equipamento não está sujeito a quedas de energia por um longo período de tempo, ocasionando a perda de dados e interrupções dos ensaios. A desvantagem está no número reduzido de leituras realizadas,

devido à necessidade de tempo e pessoal para a realização e aferição. Outro aspecto desvantajoso deste equipamento, está no início das medições, que só podem ser realizadas após 24h de cura, quando os corpos de prova apresentam resistência mecânica o suficiente para serem manuseados e introduzidos no equipamento. Para ensaios de retração autógena, os corpos de prova devem ser moldados e mantidos em sala climatizada e envolvidos com material que garanta o isolamento adequado, evitando a perda de umidade para o ambiente.

Figura 10 – Comparador analógico de expansibilidade/retração



Fonte: Balthar (2004).

3.1.7.3 Prevenção e soluções

O fenômeno da retração em matrizes cimentícias com baixa relação água/cimento pode provocar elevada fissuração, a perda de proteção, afetando a durabilidade do concreto, gerando problemas de ordem estética e estrutural. Fatores como tipo e finura do cimento e o uso de aditivos minerais e químicos, também podem influenciar na retração autógena (HASPARYK et al., 2005 apud TAVARES, 2008).

As soluções utilizadas para mitigar o problema da fissuração nas primeiras idades devido à retração autógena estão em tentar diminuir as forças de tração no menisco criado pela autodessecação, utilizando aditivos químicos e a aplicação de água externa para a hidratação da pasta endurecida.

Pacheco-Torgal (2013) afirma que a principal causa da retração autógena, é a perda de água no concreto. Estudando as propriedades do concreto contendo resíduo de vidro colorido reciclado, misto com areia em substituição ao cimento, Taha e Nounu (2008 apud PACHECO-TORGAL, 2013) verificaram que a quantidade de água absorvida foi reduzida com o aumento do teor de agregado de vidro reciclado no concreto. Os efeitos do agregado de vidro na absorção de água do concreto podem ser atribuídos a negligenciável absorção de água pelo vidro, reduzindo a demanda total de água e a redução da permeabilidade do concreto, uma vez que os agregados de vidro reciclado são naturalmente impermeáveis e limitam a migração da umidade no interior do concreto, o que significa uma perda de água relativamente baixa, quando o concreto está exposto a secagem, o que resulta na redução da retração autógena.

Em contraste, Shayan e Xu (2004, 2006 apud PACHECO-TORGAL, 2013), estudando o desempenho de pó de vidro como material pozzolânico em concreto, verificaram que a presença de pó de vidro em geral, resulta em um aumento na retração autógena do concreto. Ao contrário do agregado de vidro reciclado, a presença de pó de vidro, em substituição ao cimento, aumenta a demanda de água exigida pelo concreto, atribuída às diferenças na natureza da microestrutura da mistura e do produto de hidratação do concreto, Taha e Nounu (2008 apud PACHECO-TORGAL, 2013). No entanto, a longo prazo a retração autógena do concreto com vidro reciclado não é excessiva e satisfaz os requisitos da AS3600 (*Australian Standard - Concrete structures*), sendo os valores inferiores a 0,075% em 56 dias, Shayan e Xu (2004, 2006 apud PACHECO-TORGAL, 2013).

Tavares (2008) menciona que na literatura são apresentadas propostas para combater a retração autógena, como por exemplo, a incorporação de agregados leves saturados, (cura interna), atuando como reservatórios de água, que liberam água quando a umidade relativa do concreto for baixa, que é a maior causa da retração autógena.

Em seus estudos Tavares (2008) fez uso de adições minerais (metacaulim, escória de alto forno, sílica ativa), em substituição de parte do cimento, que podem conduzir muitos efeitos como: a diluição (menos cimento menor a retração), nucleação heterogênea (ativação da

hidratação, maior retração) e a reatividade dos minerais que levam à auto secagem (maior retração), maior rigidez da pasta e aumento da reação pozolânica. Afirma que não existe um consenso na literatura sobre essas mudanças de volume.

Li et al (2010) apresentam em seus estudos com cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno como aditivos minerais, a relação entre a retração autógena e estrutura de poros da pasta de cimento. Os resultados indicam que a cinza volante reduz a retração autógena, a escória, em especial o pó de sílica ativa, aumentam a retração. Tanto a sílica quanto a escória podem refinar a estrutura porosa de materiais cimentícios, diminuindo o diâmetro médio dos poros, ficando entre 5 e 50 nm, aumentando a superfície específica e o percentual volumétrico de poros que incrementam o efeito capilar, responsável pelo aumento da retração autogênea.

Balthar (2004) em seus estudos da retração autógena de pastas de alto desempenho em substituição de 10% ao cimento de alto teor de escória por sílica ativa e metacaulinita, mostrou que a pasta que apresentou a menor retração autógena foi a pasta com inclusão de sílica ativa, o que parece contradizer os resultados geralmente encontrados na bibliografia técnica que indicam uma tendência contrária, a exemplo dos resultados obtidos por Li et al. (2010).

Kawashima et al. (2011), estudaram o comportamento da retração autógena e por secagem em materiais cimentícios, com a adição de fibras de celulose como agente hidratante de cura interna, onde o percentual de fibras adicionadas não passou de 2% para não prejudicar a trabalhabilidade da mistura. Os resultados mostraram que as fibras de celulose têm capacidade de cura interna, mas devido à baixa absorção de água, percentuais maiores de fibras seriam necessários para se obter uma redução significativa da retração autógena (relação A/C 0,28- adição de 4,5% em massa de fibra), o que acarretaria em perda de trabalhabilidade, inviabilizando-a exclusivamente como agente de cura interna. Com relação à retração por secagem, as fibras são eficazes na redução das fissuras, somente quando a dispersão adequada é atingida para uma relação A/C de 0,50.

Sensale (2008) utilizando sílica em pó e diferentes cinzas de casca de arroz em substituição de 5% e 10% do cimento estuda os efeitos destes materiais sobre a retração autógena de pastas de cimento Portland. Os resultados mostram que cinza de casca de arroz tem influência positiva na redução da retração autógena e na umidade relativa de pastas de cimento endurecidas. As substituições de 10% foram as que tiveram melhores resultados, diminuindo a retração após 4

semanas para 250 $\mu\text{m}/\text{m}$ em comparação à pasta pura de cimento no mesmo período com deformações de 600 $\mu\text{m}/\text{m}$. Esse efeito positivo é atribuído à estrutura porosa da cinza de casca de arroz que afeta de maneira positiva a distribuição de água durante a hidratação.

3.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

Segundo Aitcin (2000), os materiais cimentícios suplementares (SCM), são em sua maioria materiais com uma característica em comum, alguma forma de sílica vítrea reativa que, na presença de água e a temperatura ambiente, pode combinar com o hidróxido de cálcio, formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), durante a hidratação do cimento *Portland* melhorando a coesão da microestrutura resultante.

Em temperatura ambiente a reação pozolânica é geralmente lenta, podendo levar diversos meses para ser completada e quanto mais fina e vítrea for à pozolana, mais rápida será a reação com o hidróxido de cálcio, que é liberada em grande quantidade na hidratação do C_3S e do C_2S . Essa produção extra de silicatos de cálcio hidratado, que são compostos mais estáveis do cimento hidratado e de poder aglomerante, melhoram a coesão da microestrutura da pasta de cimento.

O hidróxido de cálcio contribui muito pouco para a resistência da pasta de cimento, podendo ser responsável por problemas de durabilidade, uma vez que pode ser lixiviado pela água, aumentando a porosidade, tornando a matriz de cimento vulnerável. Em proporções adequadas, a única característica positiva da cal hidratada em concretos, é que ela mantém o pH alto da pasta, estabilizando a camada oxidada que protege e passiva as armaduras metálicas.

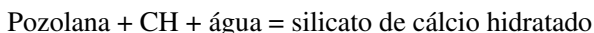
Duart (2008) descreve em seus estudos que as adições minerais podem ser divididas em três tipos:

- **Inertes** – São adições quase inertes, não apresentam reação química considerável quando adicionada ao concreto, agem principalmente pelo processo físico auxiliando na nucleação dos produtos de hidratação do cimento, facilitando a aproximação das partículas por meio das forças de van der Waals. Exemplo o efeito fíler calcário, que acontece pelo reduzido tamanho das partículas com diâmetro em torno de 0,1 μm que se interpõem entre os grãos de cimento atuando como ponto de nucleação dos produtos de hidratação, reduzindo o espaço disponível para a água, promovendo o refinamento da estrutura de poros;

- **Hidráulicas** – Reagem na presença da água e produz características cimentantes, exemplo escória de alto-forno;
- **Pozolanas** – Reagem na presença da água com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que serve como ativador na reação chamada Pozolânica. É o exemplo da cinza volante, sílica ativa e cinza de casca de arroz.

A NBR 12653/2012, a exemplo da ASTM C125-03 (*American Society for Testing and Materials*), define as pozolanas como materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente moído e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Aitcin (2000) descreve que a reação pozolânica pode ser escrita basicamente da seguinte maneira:



E quando a pozolana é misturada ao cimento em proporções adequadas (20 a 30%), em teoria, toda a cal produzida pela hidratação do cimento *Portland* pode ser transformada em C-S-H e pode ser escrita da seguinte forma:



No entanto, as condições do concreto são muito diferentes da situação ideal, e geralmente a reação pozolânica nunca é completada, ou seja, parte da cal não é consumida na reação, o que de certa forma torna o concreto alcalino.

Os SCMs apresentam outro benefício importante na interação com o cimento *Portland*, melhorando seu desempenho, a reação pozolânica, que é a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) - produto característica do cimento hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Segundo Silveira (1996 apud SANTOS 2006), as pozolanas são normalmente utilizadas em substituição ou adição parcial do cimento com teores que variam em relação à massa ou volume do cimento. Independentemente de como a pozolana é utilizada, a reação pozolânica e os benefícios associados são os mesmos, porém cada material possui suas características próprias, conseqüentemente resultados diferentes (MEHTA, 1987 apud NETTO, 2006).

3.2.1 Classificação das Pozolanas

Segundo a NBR 12653/2012, os materiais pozolânicos são classificados em função da sua origem e requisitos químicos, divididos em três classes:

- **Pozolânicos classe N** - Pozolanas naturais e artificiais como materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido “cherts”¹ silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas;
- **Pozolânicos classe C** - São as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas;
- **Pozolânicos classe E** - Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores.

Em função de sua origem a NBR 12653/2012, classifica as pozolanas em:

- **Pozolanas Naturais** - são aquelas cuja origem é vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO_2) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica natural;
- **Pozolanas Artificiais** - são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais como: escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de materiais vegetais e rejeito de carvão mineral.

Ainda, segundo a NBR 12653/1992, os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com as exigências químicas e físicas, conforme tabelas 3 e 4.

A norma europeia EN197-1(2011) define as pozolanas naturais calcinados, o material vulcânico termicamente ativado, argila, xisto ou materiais sedimentares e devem consistir essencialmente em dióxido de silício reativo (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e secundariamente de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos. O dióxido de silício reativo deve representar, pelo menos, 25% do total (PACHECO-TORGAL et al., 2013).

¹ Termo mais generalizado para definir rocha composta principalmente de sílica, onde os cristais de quartzo apresentam tamanho submicroscópico (criptocristalino). Possui brilho encerado, e dureza e densidade próximas às do quartzo. (<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/chert.html>)

Tabela 3 – Exigência química para materiais pozolânicos

PROPRIEDADES	CLASES DE MATERIAIS POZOLÂNICOS		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , %mín.	70	70	50
SO ₃ , % máx	4	5	5
Teor de umidade, % Max.	3	3	3
Perda ao fogo, % Max.	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, % Max.	1,5	1,5	1,5

Fonte: NBR 12653(2012).

Tabela 4 – Exigência física para materiais pozolânicos

PROPRIEDADES	CLASES DE MATERIAIS POZOLÂNICOS		
	N	C	E
Material retido na peneira 45µm. %máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
• Com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	75	75	75
• Com o cal aos 7 dias, em MPa	6	6	6
• Água requerida, % Max.	115	110	110

Fonte: NBR 12653 (2012).

3.2.2 Uso das Pozolanas

Santos (2006) comenta que sobre determinados aspectos o cimento *Portland* comum apresenta deficiências, ou insuficiências, que atendam necessidades específicas da indústria da construção civil, em especial, aspectos relacionados com a durabilidade. O uso das pozolanas pode suprir estas necessidades e a engenharia vive um novo ciclo no que diz respeito ao uso desse material, especialmente porque o mercado consumidor se faz cada vez mais exigente com relação à aplicação de materiais mais duráveis, ecologicamente e energeticamente mais eficientes.

A busca por materiais cimentícios suplementares (SCMs) é unânime mundialmente, sendo tratados como uma das alternativas para reduzir os impactos ambientais da produção do cimento e produzir

cimentos mais eficientes, reduzindo sua quantidade nas composições dos materiais (MOESGAARD et al., 2011).

Leite (2001) comenta que a reciclagem é a melhor alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pelo consumo de matérias primas e a geração desordenada de resíduos e que nos últimos anos, esta pratica vem sendo incentivada em todo o mundo, seja por questões políticas, econômicas ou ecológicas. John (1996 apud LEITE, 2001), comenta que o mercado da construção civil apresenta-se como uma das grandes alternativas para o consumo de materiais reciclados, pois a atividade de construção é realizada em qualquer região, o que já reduz custos, como o de transporte. Além disso, os materiais necessários para produção da grande maioria dos componentes de uma edificação não necessitam de grande sofisticação técnica e a grande abrangência de aplicações que um resíduo beneficiado pode ter é um ponto importante no conjunto da análise da possibilidade de sua reutilização.

As pozolanas são adicionadas no final do processo de moagem do cimento, sem a necessidade de secagem prévia, desidratação ou calcinação, com as concomitantes poupanças de energia. O custo de aquisição, exploração de pedreiras e transporte de pozolanas é amplamente compensado por esta economia de energia, além de diminuir a emissões de gases (dióxido de carbono, enxofre, nitrogênio e monóxido de carbono), estando em conformidade com o tratado de Kyoto e em linha com a política ambiental em todo o mundo na luta contra as alterações climáticas e os esforços para atingir a meta de redução dos gases que causam o efeito estufa até 2050 (PACHECO-TORGAL et al., 2013).

A substituição parcial do cimento por pozolana acaba economizando energia e diminuindo o custo de fabricação do cimento, conseqüentemente isto aumenta a vida útil das jazidas de calcário e argila, o período de produção da fábrica de cimento e à capacidade de produção sem necessidade de novos investimentos. No que tange o meio ambiente, podem reduzir impactos ambientais pelo uso de subprodutos industriais, diminuição dos depósitos, que trazem o risco de contaminação do solo, água e ar, além dos inconvenientes paisagísticos (SANTOS, 2006).

Segundo Guedert (1989 apud SANTOS, 2006), o uso das pozolanas em adição ao cimento confere a concretos e argamassas características como:

- Menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);

- Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer *Portland* e à formação de um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 ;
- Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

Mehta e Monteiro (1994) descrevem sobre os benefícios das adições minerais no concreto e que existem dois efeitos físicos da reação entre as partículas da pozolana e do hidróxido de cálcio sendo:

- O refinamento do tamanho do poro;
- O refinamento do tamanho do grão.

A formação de produtos de hidratação secundários (silicatos de cálcio hidratados) ao redor das partículas de pozolana tende a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso, de baixa densidade, referido como “refinamento de tamanho de poro”. Já, a nucleação do hidróxido de cálcio ao redor de partículas finas e bem distribuídas de pozolana, terá o efeito de substituir os cristais grandes orientados de hidróxido de cálcio por cristais, pequenos, menos orientados e em maior número, além de produtos de reação pouco cristalinos, referido como “refinamento do tamanho do grão”. Os dois processos de refinamento aumentam a resistência da pasta de cimento.

Mehta e Monteiro (2006) mencionam outras vantagens do uso de pozolanas em concretos com cimento *Portland*, o aumento da trabalhabilidade do material, aumento da resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado, impermeabilidade, e maior durabilidade.

Mesmo com tantas vantagens do uso de pozolanas junto ao cimento *Portland*, Santos (2006) descreve que o uso do material apresenta também algumas desvantagens como, a exigência do uso de aditivos redutores de água em função do aumento da demanda de água nas misturas e a necessidade de cura adequada para que a reação pozolânica aconteça de forma completa, como no caso da cinza volante.

Ha de se destacar que a reciclagem e a utilização de resíduos são consideradas na atualidade como linhas de pesquisas relevantes em diversas áreas do ensino e da indústria, em especial a da construção civil. Salientando a importância das adições minerais em concretos, Moraes (2001) menciona que para ser utilizada, uma adição mineral deve ter suas características físicas e químicas investigadas

preliminarmente, pois dependendo de sua origem e forma de produção terá comportamento diferente. Os teores mais utilizados, observados na literatura podem variar de 5% a 10% para a sílica ativa, 55% a 65% para escória de alto-forno, 25% a 55% para cinza volante e 15% a 25% para cinza de casca de arroz e experimentos realizados, teores superiores a estes podem trazer inconvenientes como a maior carbonatação.

3.2.3 Materiais Pozolânicos

Como já visto, as adições podem produzir efeitos físicos ou químicos na microestrutura do concreto e influenciando de maneira positiva muitas das suas propriedades. A eficiência vai depender do tipo de material pozolânico, da quantidade utilizada, das condições de cura, de sua composição química, mineralógica e granulométrica e a quantidade de fases amorfas. Os materiais pozolânicos são normalmente, resíduos provenientes de processos indústrias, os quais, geralmente seriam descartados em locais impróprios e em grande quantidade (TAVARES, 2008).

As principais fontes de SCM são as usinas que utilizam carvão como combustível e fornos metalúrgicos que produzem ferro fundido, silício metálico e ligas. Outros materiais utilizados como SCM são as pozolanas naturais, sílica de casca de arroz, microsílica e metacaulim, (MOESGAARD et al., 2011).

3.2.3.1 Sílica ativa

Segundo Aitcin (2000) a sílica ativa é um subproduto da fabricação do silício metálico, ferro-silício e de outras ligas de silício. Obtida pela redução de quartzo de alta pureza com carvão, em fornos aquecidos eletricamente com circulação de ar e posteriormente coletadas em sistemas de eliminação de pó (filtros). A composição química da sílica ativa é basicamente composta de sílica (SiO_2) e o teor depende da quantidade de silício da liga produzida. A tabela 5 apresenta a composição química típica de algumas sílicas ativas.

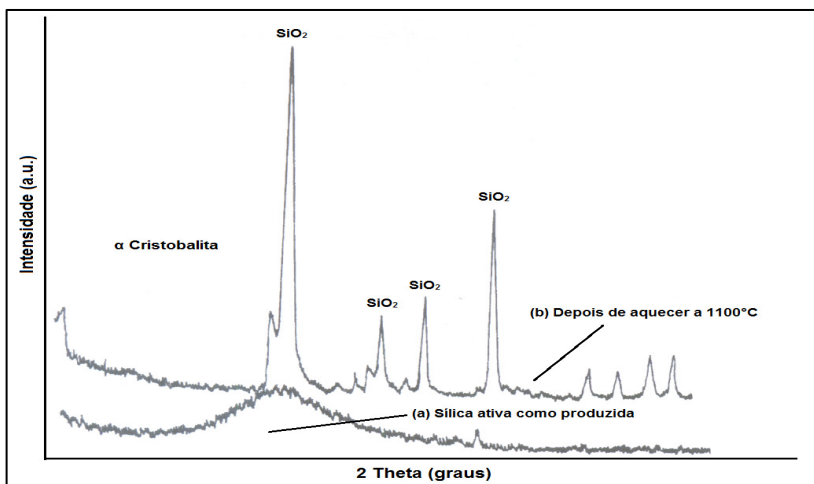
Tabela 5 – Composição química típica de algumas sílicas ativas (% massa)

	Silício cinza	Ferro-silício cinza	Ferro-silício branco
SiO ₂	97,3 %	87,3 %	90,0 %
Al ₂ O ₃	0,6 %	1,0 %	1,0 %
CaO	0,2 %	0,4 %	0,1 %
Fe ₂ O ₃	0,3 %	4,4 %	2,9 %
MgO	0,2 %	0,3 %	0,2 %
Na ₂ O	0,2 %	0,2 %	0,9 %
K ₂ O	0,5 %	0,6 %	1,3 %
Perda na queima	2,9 %	0,6 %	1,2 %

Fonte: Aitcin (2000).

Ainda segundo Aitcin (2000), do ponto de vista estrutural, a sílica ativa é composta principalmente de sílica vítrea (amorfa), a sua oxidação para SiO₂ é rápida, pois o tetraedro de SiO₂ não tem tempo de se organizar ordenadamente na forma da sílica cristalina. Num difratograma de raios-X, quanto mais achatada for a crista, mais amorfa será a sílica ativa, como pode ser observado na figura 11. Do ponto de vista físico as partículas de sílica ativa parecem perfeitamente esféricas, com diâmetros variando de menos 0,1 µm a 2 µm, sendo a média 100 vezes menor do que a média das partículas de cimento. A massa específica da sílica vítrea é de cerca de 2,2 g/cm³ e os valores da área específica relatados estão em torno de 15.000 m²/kg a 25.000 m²/kg, em comparação a do cimento Portland comum, que é de aproximadamente 1.500 m²/kg.

Figura 11 – DRX da sílica ativa (a) forma como produzida (b) aquecida a 1100°C

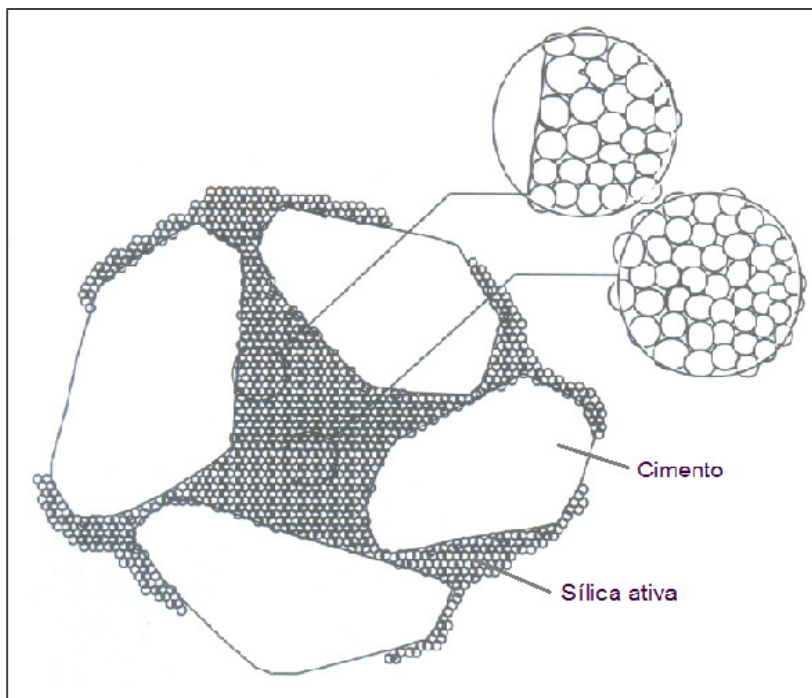


Fonte: Aitcin (2000).

Para Aitcin (2000), comparada com outros materiais cimentícios suplementares (SCM), as características da sílica ativa que a tornam um material pozzolânico muito reativo é o seu teor alto de SiO_2 , seu estado amorfo e a sua extrema finura, aliada a rápida reação pozzolânica e o efeito fíler, trazendo efeitos benéficos à microestrutura e nas propriedades mecânicas do concreto. Em função da finura e quando estão bem dispersas, as partículas da sílica ativa podem preencher os vazios entre as partículas maiores de cimento e a matriz sólida resultante é densa antes mesmo de desenvolver qualquer ligação química entre as partículas de cimento.

Além da reação pozzolânica e o efeito fíler, a sílica ativa têm um efeito fluidificante sobre traços com relação água/aglomerante (A/C) muito baixa. Esse comportamento reológico não tem sido completamente explicado, mas segundo Aitcin (2000), pesquisadores o relacionam com a ação das microesferas da sílica atuando como rolamentos e também pelo deslocamento de parte da água presente entre os grãos floculados do cimento que a sílica ativa promove, aumentando a quantidade de água necessária para fluidificar o concreto, figura 12.

Figura 12 – Efeito fíler da sílica ativa



Fonte: Aitcin (2000).

3.2.3.2 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno é um subproduto da manufatura do ferro-gusa num alto-forno e devido a adições de fundentes, necessários a sua produção, a escória tem uma composição química muito constante. Quando resfriada lentamente, a escória de alto-forno é cristalizada, sem valor hidráulico, não pode ser usada como material cimentício suplementar (SCM), mesmo finamente moída, podendo somente ser utilizada como agregado no concreto, no asfalto e como lastro de cobertura na construção de estradas. Quando no processo é resfriada bruscamente, ela solidifica numa forma vítrea, podendo desenvolver propriedades cimentícias quando finamente moída e ativada (AITCIN, 2000).

A composição química da sílica ativa não varia muito, porque deve estar dentro de uma área bem definida de composição no diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, pequenas variações nos teores de MgO e

Al_2O_3 ocorrem em função do uso de agente de fusão diferente do calcário, mas sem mudanças significativas nas propriedades hidráulicas como SCM. A tabela 6 apresenta a composição típica de algumas sílicas ativas.

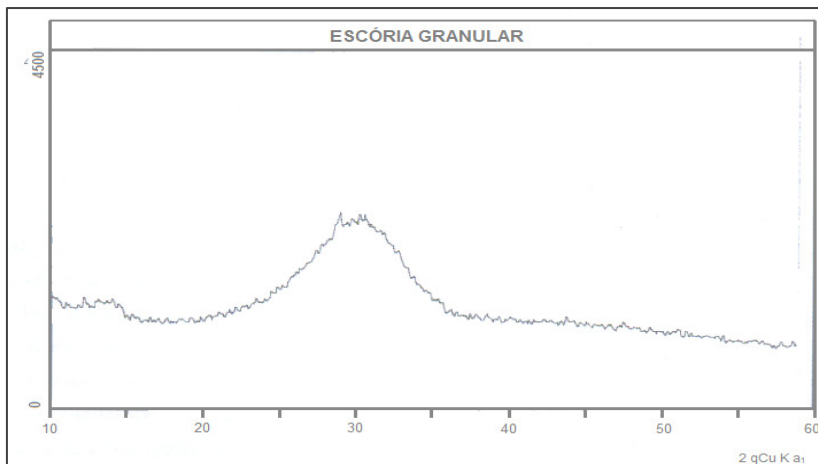
Tabela 6 – Composição química típica de algumas escórias de alto-forno (% massa)

Composto	Escória básica (Battagin, Esper, 1988)	Escória ácida (adaptado de Soares, 1982)
CaO	40 - 45	24 - 39
SiO₂	30 - 35	38 - 55
Al₂O₃	11 - 18	8 - 19
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9
Fe₂O₃	0 - 2	0,4 - 2,5
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5
S	0,5 - 1,5	0,03 - 0,2
C/S média	1,31	0,68

Fonte: Silva (2007).

Uma característica crítica que deve ser observada cuidadosamente quanto ao uso da escória como SCM é a sua vitrificação, escórias mais cristalizadas são menos reativas do que as vitrificadas. Aitcin (2000) menciona que uma escória bem resfriada (vítrea), pode ter cor amarelo pálido, bege ou cinza, enquanto uma escória fria tem cor mais escura variando do cinza ao cinza escuro até o marrom escuro. Um modo de verificar a cristalinidade de uma escória é obter difratogramas de raios-X, onde na ausência de cristalóides, o diagrama apresenta uma crista centrada no pico principal da melilita como mostra a figura 13.

Figura 13 – Difratoograma de raios-X de uma escória de alto-forno granulada



Fonte: Aitcin (2000).

3.2.3.3 Cinza Volante

São partículas pequenas coletadas pelos sistemas antipó das usinas termoeletricas a carvão e a composição química e de fases podem variar em função da quantidade de impurezas contidas no carvão. Do ponto de vista físico, Aitcin (2000) comenta que elas podem ter forma de partículas esféricas simples e distribuição granulométrica similar a do cimento Portland, ou conter cenosferas (esferas ocas) e partículas angulosas. Do ponto de vista químico as cinzas volantes podem ser classificadas em grandes famílias, a exemplo, a ASTM C618 (2005) classifica em dois tipos: Cinza Volante Classe F – produzida em usinas de energia que queimam carvão sub-betuminoso ou antracito e Classe C, produzida pela queima de lignita ou carvão betuminoso, ambas são caracterizadas por teor elevado de cálcio. Na França as cinzas volantes são classificadas em três grupos: as sílico-aluminosasa, que corresponde a Classe F da ASTM C618 (2005), as sílico-cálcicas, que correspondem a Classe C e as sulfo-cálcicas, que têm ao mesmo tempo alto teor de cálcio e um alto teor de enxofre. A tabela 7 apresenta a composição química típica de algumas cinzas volantes.

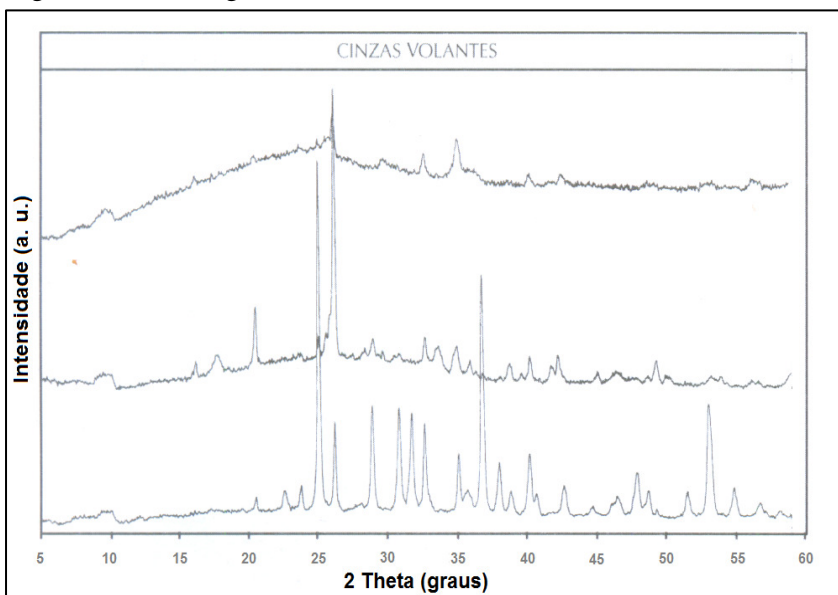
Tabela 7 – Composição química típica de algumas cinzas volantes (% massa).

	Classe F	Classe F	Classe C	Sulfo- cálcica	Sulfo cálcica
SiO ₂	59,4	47,4	36,2	24,8	13,5
Al ₂ O ₃	22,4	21,3	17,4	18,5	5,5
Fe ₂ O ₃	8,9	6,2	6,4	17,0	3,5
CaO	2,6	16,6	26,5	24,0	59,0
MgO	1,3	4,7	6,6	1,0	1,8
Na ₂ O	2,2	0,4	2,2	0,8	-
SO ₃	2,4	1,5	2,8	8,0	15,1
Perda na queima	2,0	1,5	0,6	-	-
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	90,7	74,9	60,0	56,5	22,5
Cal Livre	-	-	-	-	28,0

Fonte: Aitcin (2000).

Aitcin (2000) relata a dificuldade de classificar uma cinza volante em uma dada categoria em particular e prever o seu comportamento pozolânico, o que se sabe é que a maioria das cinzas volantes são materiais pozolânicos, algumas podem não ser e outras são autocimentícias, e que, em todos os casos, uma determinada cinza volante, para participar da reação pozolânica, deve conter uma quantidade significativa de material vítreo, a Figura 14 apresenta o difratograma de diferentes cinzas volantes. Comparando a sílica ativa, escória de alto-forno e cinza volante, esta última é a menos reativa e de composição mais variada, sendo assim, o uso de uma combinação de dois materiais cimentícios, escória e sílica ativa, ou cinza volante e sílica ativa, é benéfico, pois a reatividade elevada da sílica ativa pode compensar a reatividade mais lenta da escória, e principalmente da cinza volante.

Figura 14 – Difratoograma de raios X de diferentes cinzas volantes.



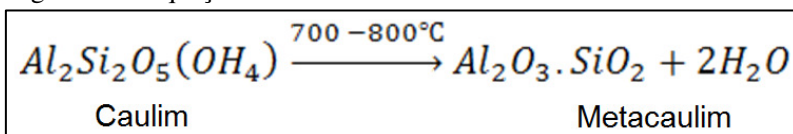
Fonte: Aitcin (2000).

3.2.3.4 Metacaulim

Segundo Nita et al. (2004) o metacaulim (MK) é uma classe de materiais pozzolânicos obtidos da calcinação, entre 700 °C e 800 °C, de argilominerais cauliníticos, onde a composição química é basicamente composta por silicato de alumínio hidratado, associados a Mn, Fe, Ca, K, Na.

O termo caulim, normalmente utilizado, faz referência à mistura de diferentes variedades polimórficas, sendo os mais comuns, utilizados para a produção de pozolanas a caulinita e haloisita que, quando convertidas a MK, são denominadas de metacaulinita e metahaloisita respectivamente. A figura 14 apresenta a equação que descreve a conversão de caulim em metacaulim.

Figura 15 – Equação de conversão do caulim em metacaulim



Fonte: Nita (2004).

Em geral, o caulim é obtido através do beneficiamento de argilas cauliníticas, cujos teores de caulim situam-se acima de 50%, abaixo deste percentual torna-se inviável para a produção do MK, utilizado como adição em concretos e produtos a base de cimento Portland, devido ao alto custo de beneficiamento. Os volumes utilizados são quase sempre muito grandes, sendo importante que o metacaulim seja industrializado em larga escala, para viabilizar seu uso como adição, mantendo o nível de qualidade e homogeneidade sempre altos, dentro dos parâmetros estipulados por norma ou especificação técnica do usuário (METACAULIM DO BRASIL apud ROCHA, 2005).

Segundo Rocha (2005), a composição química da argila caulinítica pode variar muito em função de características geológicas e mineralógicas da jazida explorada e que em função da aplicação industrial (cerâmica, química), os teores de impurezas exigidos podem ficar próximos de zero (ferro, titânio e álcalis). Cada tipo de utilização exige percentuais máximos ou mínimos específicos de cada composto presente no caulim, viabilizando diferentes propriedades e aplicações do produto final. As composições químicas da argila caulinítica típica e do caulim teórico são mostradas na tabela 8.

Tabela 8 – Composição química da argila caulinítica e do caulim (% massa)

Composto	Argila Caulinítica Típica	Caulim Teórico
SiO ₂	>40,0% e < 60,0%	46,54%
Al ₂ O ₃	>25,0% e < 45,0%	39,50%
Fe ₂ O ₃	<8,0%	-
Na ₂ O	< 0,1%	-
K ₂ O	< 3,0%	-
TiO ₂	< 1,0%	-
CaO	<1,0%	-
H ₂ O	>8,0% e < 18,0%	13,96%
Outros	<1,0%	-
Relação Al ₂ O ₃ / SiO ₂	-	0,85

Fonte: Rocha (2005).

Nascimento (2009) em seus estudos obteve um cimento de excelentes características adicionando MK de ótima qualidade, produzido pela calcinação rápida (flash) de amostras de caulinita, de forma eficiente e controlada por tempo aproximado de 3 s a uma temperatura constante de 900 °C. A calcinação do tipo flash nada mais é do que a desidroxilação dos argilominerais cauliníticos pulverizados, dentro de décimos de segundo, a uma determinada temperatura, obtendo-se o metacaulim. Observou-se que o MK possui um menor teor de impurezas (caulim e mulita) que os fabricados em fornos tradicionais, proporcionando uma melhora nas propriedades mecânicas do cimento, uso de uma matéria prima de baixo valor agregado e em menor quantidade, menor taxa de emissão de dióxido de carbono por tonelada de cimento produzido e com economia de energia, já que o metacaulim pode ser fabricado a temperaturas de 500 °C.

Utilizando metacaulim (MK) comercial de elevado grau de pureza e caulinos calcinados (CKs) de solos não purificados sobre tratamento térmico específico, Mermerdas et al. (2012) investigaram os efeitos sobre o desenvolvimento de resistência à compressão do concreto, substituindo o cimento por MK e CK em quatro níveis (5%, 10%, 15% e 20%), nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias. Os resultados mostraram que o MK teve desempenho ligeiramente melhor em relação ao CKs em todos os níveis de substituição. Além disso, concretos modificados com MK, mesmo em idades precoces, provaram ser comparativamente melhores do que os de referência. Em relação aos CKs, a diferença de composição química e mineralógica entre os caulins

calcinados produziram comportamento distinguíveis no desenvolvimento da resistência a compressão dos concretos, sendo o nível 15% em substituição o mais eficaz para o melhoramento da resistência do concreto para as idades de 28 e 90 dias de cura.

Güneyisi et al. (2012) estudaram a eficácia do MK e sílica ativa (SF) sobre as propriedades mecânica, retração e permeabilidade, relacionados á durabilidade de concretos de alto desempenho, substituindo 5% e 15% em peso o cimento nas relações A/C de 25% e 35%. Na resistência a compressão notou-se que para relação A/C 35% o concreto com MK apresentou resistência superior em relação à amostra de referencia e a com SF. No entanto, as amostra produzidas com relação A/C 25%, o concreto com SF-15% aos 28 dias apresentou a maior resistência a compressão e com melhor desempenho em relação ao MK e a referência, porem seguindo uma tendência estreita. Em ambas A/C houve um aumento sistemático com o aumento de MK e SF. Na resistência a tração o mesmo comportamento pode ser observado porem, as diferenças entre os concretos não foi expressiva.

Em todos os níveis de substituição de MK e SF nos concretos modificados apresentaram menor retração em relação ao de referência e as taxas apresentavam uma tendência a diminuir com o passar do tempo de secagem. Especialmente os níveis de MK-15% e SF-15% apresentaram notável redução, onde ao final de 7 semanas, alcançando valores de retração por secagem 42% e 35%, respectivamente. As reduções de retração mais baixas foram medidas nos concretos com 15% de SF (GÜNEYISI et al., 2012).

A adição de metacaulim na matriz de cimento Portland melhora a ligação entre a pasta de cimento e partículas de agregado, bem como aumenta a densidade da pasta de cimento, o que, por sua vez, melhora significativamente a resistência à compressão do concreto.

Rocha (2005) comenta que o metacaulim pode ser classificado como sendo de baixa, média ou alta reatividade, não existindo norma ou especificação rígida com relação a esta classificação. As faixas mais usuais de cada parâmetro podem ser determinadas em função das diversas bibliografias obtidas de inúmeras fontes e experiências práticas obtidas de ensaios de laboratórios.

O metacaulim de alta reatividade excede todas as especificações físico-químicas exigidas pelas normas AASHTO M295 (*American Association of State Highway and Transportation Officials*), ASTM C618 (2005) e NBR 12653 (2012), enquadrando-se nas suas especificações para materiais pozolânicos. A tabela 9 apresenta os principais parâmetros de caracterização físico-química do Metacaulim

de Alta Reatividade, a fim de facilitar sua classificação por meio do nível de efeito pozolânico com o cimento Portland, sugerida por Rocha (2005) em seus estudos.

Tabela 9 – Classificação de metacaulim de baixa, média e alta reatividade

Parâmetros	Unidade	Nível de reatividade do Metacaulim		
		Baixa	Média	Alta
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	> 70	> 80	> 90
Fe_2O_3	%	-	-	< 5
Na_2O solúvel	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K_2O solúvel	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
TiO_2	%	< 1,5	< 1,5	< 1,5
MgO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
CaO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Outros compostos	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
Perda ao Fogo	%	< 10,0	< 7,0	< 4,0
Relação $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$	%	-	-	0,70 a 0,90
Atividade pozolânica com cal	MPa	> 6,0	> 10,	> 14,0
Atividade pozolânica com cimento Portland	%	> 75	> 85	> 90

Fonte: Rocha (2005).

Ainda segundo Rocha (2005) a composição química teórica do metacaulim de alta reatividade possuiria apenas sílica e alumina, em percentual de 54,1% e 45,9% respectivamente, mas para alcançar estes valores, o custo de fabricação inviabilizaria sua comercialização no mercado atual, além de não trazer benefícios significativos se comparado com um metacaulim de composição química ligeiramente diferente e com baixos teores de impurezas.

3.3 RESÍDUOS DE POLIMENTO DE PORCELANATO

Na produção do grês, a indústria cerâmica de revestimentos utiliza uma grande variedade de matéria-prima encontrada na natureza, ou seja, materiais argilosos e não argilosos, servindo de estrutura do corpo cerâmico ou para promover a fusão da massa. O processo de produção em geral é bastante automatizado, com equipamentos de última geração, limitando a ação humana nas atividades de controle do

processo, inspeção da qualidade, armazenagem e expedição. A fabricação dos produtos cerâmicos tradicionais, onde estão incluídas as placas cerâmicas, desenvolve-se basicamente seguindo as seguintes fases:

- Pesquisa e extração da matéria prima;
- Armazenamento e secagem da matéria prima;
- Mistura das matérias-primas (argilas, materiais fundentes, talco, carbonatos etc.) que são moídas e homogeneizadas em moinhos de bola, em meio aquoso;
- Secagem e granulação da massa em *spray dryer* (atomizador);
- Silagem do material proveniente da secagem e granulação;
- Conformação, decoração e queima;
- Polimento e retificação da placa cerâmica;
- Classificação do produto acabado;
- Estocagem.

Para o grês porcelanato, o seu desenvolvimento atual está associado à introdução de composições químico-mineralógicas inovadoras e adequadas, a aplicação de modernas técnicas de conformação à alta pressão, técnicas de decoração e queima rápida estendida aos grandes formatos. São produtos que possuem como elemento comum a característica de resistência ao gelo, extrema resistência ao ataque de ácidos e impermeabilidade.

3.3.1 Polimento e retífica

O processo de polimento e retífica das placas é responsável pelo acabamento dos produtos já elaborados em outras etapas da produção. O polimento do grês porcelanato segundo Pedrassani (2002) é dividido em várias fases de trabalho como:

- Aplanamento e Calibragem: com objetivo de uniformizar a planaridade e espessura das placas;
- Polimento: impor à placa cerâmica uma superfície especular (espelho);
- Levigadura: conferir à superfície da placa textura mate (sem brilho);
- Esquadreamento: obter o paralelismo quanto à ortogonalidade das peças;
- Biselatura: desbaste a 45° dos bordos superiores das placas;
- Lappatura: conferir à placa cerâmica o efeito de envelhecimento.

Durante os vários processos que envolvem o polimento e retificação da placa cerâmica do grês, é fundamental a presença de água em grande quantidade, de boa qualidade e abundante, para um bom polimento. A água é distribuída em cada cabeça polidora, com a função de diminuir o atrito entre os abrasivos e a peça, refrigerar o local e retirar os resíduos gerados, que poderiam ficar sobre as peças causando riscos e arranhões. A água também é responsável pela limpeza da máquina e recebe aditivos químicos que auxiliam na decantação dos sólidos, retornando à máquina em um circuito fechado, piorando sua qualidade ao longo do tempo, interferindo diretamente no brilho do produto acabado.

3.3.2 Geração dos resíduos

A indústria do Sul de Santa Catarina, como pólo de produção cerâmica, no processo de produção dos revestimentos cerâmicos, gera, como um dos principais resíduos, a lama do processo de polimento, constituindo índices de perdas acima de 1% e representando aproximadamente mil toneladas por mês. Considerando as características deste resíduo do polimento das placas cerâmicas (RPP), como a finura e a composição química, e os excelentes resultados obtidos preliminarmente (WATTANASIRIWECH et al., 2009; ANDREOLA et al., 2010; PELISSER et al., 2012), o mesmo apresenta características pozolânicas e poderá ser utilizado como SCM na fabricação de materiais de construção à base de cimento. Porém, resultados de seus benefícios e sua caracterização mais abrangente são escassas na literatura.

A geração de resíduos sólidos no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos é resultado da lavagem do piso da fábrica e, principalmente, das linhas de produção, denominado de “raspas”. No entanto apesar dos problemas encontrados, a indústria cerâmica vem buscando soluções técnicas e ambientais para reduzir a produção de resíduos e a sua reutilização no ciclo de produção. Esses resíduos oriundos de todas as etapas da produção das peças cerâmicas encontram-se, em sua maioria, na forma de efluentes líquidos contendo materiais sólidos em suspensão. Após tratamento adequado, com a adição de produtos químicos, a água pode ser reutilizada na produção, em um circuito fechado.

Segundo Purificação (2009) mensalmente na fábrica de cerâmica e porcelanato da Cecrisa em Santa Luzia (MG), são geradas aproximadamente 600 toneladas de resíduos úmidos. Estes resíduos

sólidos denominados de “raspas” contêm metais tóxicos provenientes de algumas matérias-primas sintéticas utilizadas no processo de decoração e acabamento. Esses são classificados segundo NBR 10004:2004 como classe II A - não inerte, requerendo uma disposição gerenciada de custo relativamente alto. A ABNT elaborou um conjunto de normas para padronizar nacionalmente a classificação dos resíduos:

- NBR 10.004:2004 - Resíduos Sólidos, Classificação;
- NBR 10.005:2004 - Lixiviação de Resíduos, Procedimento;
- NBR 10.006:2004 - Solubilização de Resíduos, Procedimento;
- NBR 10.007:2004 - Amostragem de Resíduos, Procedimento;
- NBR 12.808:1993 – Resíduos de Serviços de Saúde, Classificação;
- NBR 14.598:2000 – Produtos de Petróleo, Determinação do ponto de fugor pelo aparelho de vaso fechado;
- USEPA-SW846 – Test methods a for evaluating solid waste – Physical/chemical methods.

Os resíduos cujas características não puderem ser determinadas nos termos da NBR 10.004, por motivos técnicos ou econômicos, serão classificados por órgãos públicos de controle da poluição e preservação ambiental.

Sendo um material composto de insumos de decoração, contendo fundentes, como fritas e vidrados, características mineralógicas e granulométricas a “raspa do polido cerâmico” tem potencial para ser incorporada novamente à massa cerâmica ou como agregado na formação de novos produtos.

Atualmente muito pouco é aproveitado na própria indústria cerâmica de porcelanato. Segundo Purificação (2009), não existem registros de utilização ou reutilização dos resíduos de polimentos de porcelanatos em escalas menores e ou industriais, o que é gerado é destinado para os aterros, mas existem estudos que comprovam a evidência e a veracidade da utilização. A vantagem da incorporação no ciclo de produção da cerâmica, segundo Cavalcante (2008) é o método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que existe a sua reação com a matriz cerâmica a altas temperaturas. Para a reutilização de um resíduo, torna-se imprescindível a sua adequada caracterização, só após esta etapa pode-se dar início aos estudos de valorização.

3.3.3 Utilização no RPP em Matrizes de Cimento Portland

Existem estudos sobre a utilização do resíduo do polimento do porcelanato para produção do próprio revestimento cerâmico (RAMBALDI et al., 2007; DUCMAN, MIRTIC, 2009; BERNARDO, MASHIO, 2011), porém, referindo-se a utilização em materiais de construção à base de cimento, as pesquisas são escassas (WATTANASIRIWECH et al., 2009; ANDREOLA et al., 2010; PELISSER et al., 2012).

Andreola et al. (2010), ao estudar o resíduo do polimento de placas cerâmicas como material cimentício suplementar ao cimento Portland (denominando *blended cement*), verificou um aumento da resistência à compressão, uma redução da porosidade e atividade química entre o resíduo e a Portlandita. Foram estudados dois tipos de resíduos, chamados de PR e de GR, esse último obtido a partir de placas cerâmicas esmaltadas. A composição química, principalmente do PR, é, a princípio, semelhante à composição química do RPP disponível na região Sul de Santa Catarina, conforme pode ser observado na tabela 10. Os melhores resultados foram observados no PR. Segundo Andreola et al. (2010), as resistências à compressão foram de 63,2 MPa, 56,8 MPa e 53,3 MPa, nas composições com 100% de cimento Portland, 75% cimento + 25% RP e 75% cimento + 25 GR, respectivamente. Os índices de atividade pozolânica foram de 89,9 para PR e 84,3 para GR (limite $\geq 75\%$, EN 450-1), aos 28 dias, e de 101,4 para PR e 88,0 para GR (limite $\geq 85\%$, EN 450-1), aos 90 dias. Ou seja, na substituição de 25% de cimento por PR ocorreu um desempenho superior ao cimento puro, mostrando o efeito sinérgico da mistura cimento/RP.

Tabela 10 - Composição química (% em massa).

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
RPP	66,74	20,40	3,05	2,41	2,36	1,67	1,10
PR	62,19	15,75	3,71	2,24	1,46	0,59	6,75
GR	52,36	19,37	3,90	5,73	1,32	0,84	2,43

Fonte: Pelisser et al. (2012); Andreola et al. (2010).

O resíduo do polimento do porcelanato pode ser utilizado como SCM devido às suas características pozolânicas. Esse resíduo industrial apresenta propriedades físico-químicas para potencializar o efeito do cimento Portland durante a hidratação, pois apresenta elevados teores de sílica e alumina contribuindo com o aumento da resistência através da reação pozolânica, além de aumentar o empacotamento da matriz de

cimento hidratado, devido a sua finura, melhorando a permeabilidade e, conseqüentemente, a durabilidade dos materiais produzidos (PELISSER et al. 2012; JACOBY E PELISSER, 2012).

Os resultados obtidos por Pelisser et al. (2012) e Jacoby e Pelisser (2012) corroboram com o comportamento desse tipo de resíduo junto ao cimento. Pelisser et al. (2012) ao utilizar o RPP como adição, verificou um aumento de resistência de 27,2 MPa (0% RPP) para 41,2 MPa (20% RPP), aos 56 dias. Considerando que para 1 MPa de resistência na argamassa de referência são necessários aproximadamente 17 kg de cimento (consumo de cimento igual a 456 kg/m^3), esse aumento na resistência à compressão estaria economizando, em tese, por volta de 238 kg de cimento por metro cúbico de argamassa produzida, ou ainda um índice de eficiência do consumo de cimento de $16,7 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$, para 0% RPP, e de $10,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$, para 20% de RPP. Em ambas as comparações, mostram um rendimento do cimento superior a 40%. Para Jacoby e Pelisser (2012), utilizando o resíduo de outra procedência, foi observado que ao realizar a substituição do cimento por 20% de RPP, a resistência à compressão, aos 28 dias, permaneceu equivalente e na idade de 84 dias foi verificado um aumento de 18% (para o cimento tipo CP-V). Nessa concentração de substituição, pôde ser calculado o índice de atividade pozolânica, de acordo com a ASTM C-311, mostrando o excelente desempenho do RPP, com índices próximos a 100% aos 28 dias e atingindo 118% aos 84 dias. A título de comparação, os índices de atividade pozolânica medidos por Andreola et al. (2010) foram de 89,9% aos 28 dias e 101,4% aos 90 dias. Esse aumento de resistência com o passar do tempo, superior à composição de referência, é característico da atividade pozolânica (WILD et al., 1996).

Considerando um consumo de cimento mais RPP nas argamassas de 435 kg/m^3 , pode-se concluir, que para a composição de referência, o índice de eficiência de consumo de cimento foi de $11,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ e para composição utilizando 20% de substituição, esse índice foi de $7,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$, resultando em uma economia de 33% de cimento para cada metro cúbico de argamassa produzida. Esses resultados se enquadram nos índices de ecoeficiência na utilização do cimento, ficando em aproximadamente $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$, para concretos acima de 50 MPa, e entre 10 e $20 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$, para concretos de baixa resistência ($\cong 20\text{MPa}$) (Daminele et al., 2010). No entanto o RPP apresentou um elevado teor de álcalis (Na_2O , K_2O), merecendo cautela na sua utilização com agregados graúdos, principalmente na aplicação de maiores volumes de concreto, pois torna a composição mais suscetível à reação deletéria álcali-sílica.

Bignozzi et al. (2011) estudaram o uso de rejeito do polimento de porcelanato em substituição de 25% ao cimento Portland, na resistência à corrosão de argamassas armadas, submetidas a ciclos de umedecimento e secagem em uma solução de NaCl a 3,5%. Os resultados mostraram que as argamassas com o rejeito de porcelanato apresentaram maior resistência à corrosão em comparação às misturas simples, tornando-se mais evidente com o aumento no tempo de cura. Os resultados de difusão de cloretos, com base no sistema de classificação de atividade de corrosão, mostram que as argamassas com rejeito de RPP, após cura de 28 dias, apresentaram valores entre 0,4% a 0,7%, em comparação às amostras de referência com 1,6%, para o estado de corrosão elevada $Cl \geq 1\%$. O estudo aponta que o cimento com adição de RPP conduz à formação de uma microestrutura com raio médio dos poros menor, influenciando o interligamento destes e, consequentemente, a difusão de cloreto que regula processos de corrosão.

A composição do RPP é formada pela mistura das partículas desprendidas da ferramenta abrasiva e das placas cerâmicas desgastadas, processada em estações de tratamento de efluentes das indústrias cerâmicas, como exemplo, as empresas de revestimentos cerâmicos do Sul de Santa Catarina.

A utilização de SCM's pelas fábricas de cimento e de concreto contribui para um dos problemas ambientais mais cruciais ao redor do mundo, a disposição dos resíduos sólidos. A reciclagem de resíduos tem sido incentivada em todo o mundo, seja por questões políticas, econômicas ou ambientais, sendo, sem dúvida, a melhor alternativa para reduzir o impacto que o ambiente pode sofrer com o consumo de matéria-prima e a produção desordenada de resíduos.

É essencial para o desenvolvimento sustentável, minimizar a geração de resíduos, pois os recursos naturais são finitos e seu consumo é crescente. Mesmo tendo vantagens como a redução do consumo de energia, redução da poluição e aterros, a reciclagem ainda encontra barreiras perante a construção civil, por conta da suposta baixa qualidade dos produtos contendo resíduos.

Considerando o potencial do resíduo com características pozolânicas e a falta de dados na literatura sobre o comportamento do material em matrizes cimentícias, esse estudo trará contribuições importantes para sustentabilidade na aplicação de concretos e argamassas pela indústria da construção, promovendo a redução do consumo de cimento, desenvolvimento de materiais mais eficientes e a utilização de resíduos industriais. Através da pesquisa e das

propriedades analisadas, o RPP poderá ser utilizado não somente como carga (agregado), mas sim em aplicações que geram maior valor agregado, como as argamassas colantes e de rejunte, mantendo-se no próprio sistema de revestimento cerâmico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar a viabilidade do uso do resíduo do polimento de porcelanato (RPP) por meio da análise de seu efeito nas propriedades dos materiais cimentícios, desenvolveu-se um programa experimental, onde na primeira etapa foi realizada uma análise para verificar a variabilidade do resíduo produzido por meio de um cronograma de coleta. Na segunda etapa, foi realizada a produção de argamassa com RPP em substituição ao cimento, avaliando o comportamento mecânico, a atividade pozolânica e o efeito do RPP na retração autógena.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 RPP - Coleta e análise de variabilidade do resíduo

As coletas das amostras de RPP foram realizadas na Empresa Poligress Porcelanato, localizada as margens da BR 101, no município de Maracajá - SC. A Empresa processa parte da produção de varias indústrias cerâmicas da região de Criciúma e do Estado de Santa Catarina, sendo responsável pelo processo de polimento e retífica de placas cerâmicas de porcelanato e monoporosa. Em suas linhas de produção á água utilizada no processamento das placas, limpeza e refrigeração dos equipamentos, é escoada por gravidade em canaletas até o sistema de tratamento de efluentes. Tanto os resíduos gerados de placas de porcelanato e os resíduos de mono-porosa compartilham o mesmo circuito de tubulações até o tratamento, sendo impossível a separação de ambos antes do sistema de filtro prensa. Também há uma grande variação diária ou até mesmo semanal da produção de ambos os resíduos, hora as linhas de produção produzem mais resíduo de mono-porosa hora mais resíduo de placas de porcelanato. Em função desta variação no volume gerado entre os dois resíduos, foi elaborado um cronograma de coletas de resíduos de 8 (oito) semanas, sempre no mesmo dia da semana (terça-feira), afim de poder representar bem a variação da produção e se a mesma é significativa em termos de resíduo.

No período de 8 (oito) semanas as amostras foram coletadas no processo de descarte do filtro prensa, estando com a umidade de processamento, antes de serem estocadas no pátio da empresa, ao ar livre. A quantidade estimada do material ficou taxada entre 15 a 20 kg de material úmido por semana. Durante a coleta, o responsável pela

produção informava se a produção do dia havia processado mais placas de porcelanato ou mono-porosa, onde identificou-se as amostras contendo mais rejeito de porcelanato como RPP (Resíduo de polimento de porcelanato) e rejeito contendo mais material de placas mono-porosa como RPM (Resíduo de polimento de placas mono-porosa).

Devido ao teor elevado de umidade, proveniente do processamento de recuperação da água, cada coleta de amostra do material foi seco em estufa por um período de 7 (sete) dias, a uma temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$, até atingir a constância de massa, necessário para quantificar a umidade das amostras in-natura. Como após secagem do RPP, formaram-se torrões, o resíduo foi destorroado manualmente e peneirado em peneira 0,15 mm (nº 100), a fim de melhorar a homogeneidade do material. A tabela 11 apresenta o cronograma, peso e o teor de umidade das amostras coletadas.

Tabela 11 – Cronograma de coleta, peso e teor de umidade das amostras.

Amostras	Coleta	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)	Umidade (%)
RPP-A	21/08/2012	9978,0	7673,6	23,1
RPM-A	21/08/2012	7247,3	5601,4	22,7
RPM-B	28/08/2012	19050,1	14871,8	21,9
RPP-C	04/09/2012	19957,8	15616,4	21,7
RPP-D	11/09/2012	19992,3	15017,7	24,8
RPP-E	18/09/2012	19995,0	16394,3	18,0
RPP-F	25/09/2012	19949,6	15371,0	22,9
RPM-G	02/10/2012	19518,4	14872,3	23,8
RPP-H	09/10/2012	19972,4	15003,1	24,8

Fonte: Autor (2013).

4.1.2 Agregado miúdo

A areia utilizada foi à normal brasileira como material de referência, estabelecido na NBR 7215 (1996) – Ensaio de Cimento *Portland*. A produção e fornecimento deste material são atribuições do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), conforme NBR 7214 (1982) - Areia Normal Brasileira nº 16, 30, 50 e 100.

4.1.3 Cimento Portland

O tipo de cimento (Portland) utilizado foi o CP-V ARI (alta resistência inicial), contendo no máximo 5% de adição de fíler calcário, evitando que o efeito do uso do RPP na pasta e argamassa seja influenciado por outro tipo de adição pozolânica. Para a produção das argamassas e pastas foi utilizado o cimento, proveniente do mesmo lote.

4.1.4 Aditivo

Para a produção de pastas cimentícias para o ensaio de retração autógena, utilizou-se aditivo superplastificante à base de éter policarboxílico na concentração de 1% em relação a massa de cimento.

4.2 CARACTERIZAÇÕES E DOSAGEM DOS MATERIAIS

4.2.1 Granulometria a laser RPP

Esta técnica foi utilizada para caracterizar a granulometria média das partículas das amostras de RPP. A granulometria das amostras foi medida com um analisador de partículas a laser por via úmida, modelo CILAS 1064, com faixa analítica de 0,04 – 500 μ m/100 Classes.

4.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

Para a caracterização química das amostras de RPP e do Cimento, foi utilizado à técnica de fluorescência de raios-X (FRX) e espectrometria de absorção atômica. As análises semi-quantitativas das amostras, foram realizadas utilizando um equipamento da marca Phillips, modelo PW2400, de amostra fundida. Como fonte de raios X, foi utilizado o tubo cerâmico com alvo de cobre.

4.2.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar as espécies cristalinas das diferentes amostras de RPP. Para a identificação das fases foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, tubo de raios X de cobre operando com radiação Cu Ka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. Análise foi feita a partir de 10 ° a 80 ° (2 θ) em um tempo de leitura 2° / min.

4.2.4 Produção das argamassas

Para realização dos ensaios mecânicos de resistência a compressão axial simples, definido na pesquisa como uma variável de reposta a concentração do RPP e a idade do ensaio. Foi adotado um traço de referência de proporção 1:3:0,60 (cimento:areia:água/cimento, em massa), com seis adições diferentes de RPP, em concentrações de 0%, 10%, 20%, 25%, 30% e 40%, em relação à substituição da massa de cimento.

O cimento utilizado foi CPV-ARI, a areia foi a padrão brasileira, misturando as 4 faixas granulométricas na mesma proporção – NBR 7215 (1996) - e a relação água/cimento foi fixada em 0,60, mantendo constante o índice de consistência *flow-table* em 27 ± 2 cm – NBR 13276 (2005) . A tabela 12 apresenta as composições de RPP-M utilizados no experimento.

Tabela 12 – Traços e dosagens utilizadas no experimento (composição unitária de referência – 1:3:0,6 – cimento:areia:a/c).

Materiais	Traço 1 (g)	Traço 2 (g)	Traço 3 (g)	Traço 4 (g)	Traço 5 (g)	Traço 6 (g)
Areia normal brasileira	6000	6000	6000	6000	6000	6000
Cimento CP-V	2000	1800	1600	1500	1400	1200
RPP	0	200	400	500	600	800
Água	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Composição unitária em massa (cimento:areia:a/c:RPP)	1:3:0,60:0	0,90:3:0,60:0,10	0,80:3:0,60:0,20	0,75:3:0,60:0,25	0,70:3:0,60:0,30	0,60:3:0,60:0,40

Fonte: Autor (2013).

4.2.5 Índice de consistência

Para obter o índice de consistência das argamassas, foi utilizada a mesa de espalhamento, é uma ferramenta utilizada no método de ensaio recomendada pela norma NBR 13276 (2005). O ensaio consiste no espalhamento de uma argamassa moldada em um tronco de cone metálico, de volume $463,29 \text{ cm}^3$ sobre a mesa de ensaio. Por meio de 30 quedas padronizadas dessa mesa, a argamassa é forçada a se deformar e o resultado do ensaio é apresentado pela medida em mm do diâmetro de

espalhamento da argamassa, após a aplicação dos golpes. Quanto menor o espalhamento entende-se que a argamassa é menos deformável.

4.2.6 Resistência à compressão

Para determinar a resistência a compressão das argamassas de referência e contendo RPP-M, foram confeccionados para as idades de 2, 7, 28, 100 e 120 dias de cura, três corpos de prova para cada composição.

Além de avaliar o efeito da substituição do resíduo RPP na matriz de cimento, por meio da evolução da resistência a compressão, também foram realizados ensaio de resistência à compressão de corpos de prova, substituindo o RPP por fíler com granulometria média de 29,47 μm de diâmetro. Para essa comparação, também foram produzidas argamassas para todas as composições e ensaiadas na idade de 28 dias.

Os corpos de prova são de seção cilíndrica, com diâmetro de cinco centímetros e altura dez centímetros (5x10). Os procedimentos empregados nos ensaios de resistência a compressão das argamassas foram executados conforme a NBR 7215 (1996). O equipamento utilizado para rompimento dos corpos de prova foi a prensa PC200CS (fabricante EMIC), com velocidade normalizada para os corpos de prova de argamassa de 0,25 MPa/s e velocidade máxima de 225 kN/s. Para este estudo foi utilizado um carregamento de 0,5 MPa/s.

4.2.7 Pozolanicidade do RPP-M

Esta técnica foi baseada nos métodos das Normas NBR 5752 (1992) e ASTM C 311(1996), onde os índices de atividade pozolânica (IAP) devem ser de no mínimo 75%. O método consiste em avaliar o efeito pozolânico do RPP por meio da relação entre a resistência à compressão de uma argamassa de referência, constituída somente de cimento Portland e areia, na proporção 1:3 e, outra argamassa, com substituição do cimento por material pozolânico.

4.2.8 Análise térmica TG

Esta técnica foi empregada com o objetivo de verificar a influência do RPP no processo de hidratação do cimento - aos 28 dias de idade -, nas amostras contendo os teores de 0, 20, 25 e 40% de RPP-M. O teste de termogravimetria (TG) foi realizado num analisador térmico da TA *Instruments* modelo SDT Q600. As amostras, curadas durante um

período de 28 dias, foram mantidas a 50°C durante 10 minutos para secagem evitando alterações de umidade nas amostras e a temperatura foi elevada para 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e 100 ml/min de fluxo de N₂, utilizando um cadinho de platina com aproximadamente 15 mg do material de estudo. Anteriormente, as amostras foram trituradas em um micro moinho com um almofariz de ágata e peneirada em malha de 75 µm, sendo mantido em estufa a vácuo (60°C) antes da análise. Através da análise térmica, a quantidade de hidróxido de cálcio pode ser determinada por meio da perda de massa que ocorre durante a decomposição da massa de água liberada na desidratação da Portlandita (CH) entre 410°C e 520°C (ALMEIDA; SICHIERI, 2006), empregando a equação 1 (SILVA et al., 2002; GOVIN et al., 2005).

$$CH = pmCH \times \frac{mmCa(CH)_2}{mmH_2O} \quad (1)$$

Onde:

- pmCH - é a perda de massa de Ca(OH)₂ em %;
- mmCa(CH)₂ - é a massa molar do hidróxido de cálcio e vale 74;
- mmH₂O - é a massa molar da água e vale 18.

4.2.9 Calorimetria

Esta técnica foi utilizada para avaliar a incorporação do resíduo em substituição ao cimento, verificando o comportamento inicial da matriz nas primeiras horas de hidratação. Esta análise foi realizada por meio de calorimetria isotérmica em um calorímetro com oito canais modelo TAM AIR (*TA Instruments*), a 22°C, sob atmosfera de ar. As pastas de cimento (água/cimento com relação a/c=0,60), foram misturadas antes de serem inseridos na unidade de medição e a massa da amostra foi de 11 ± 0,1g.

O método consistiu em verificar o comportamento inicial da hidratação do cimento junto com RPP. Foram adotados os teores de 0%, 10%, 20%, e 25% de substituição do cimento pelo RPP, e, complementarmente os os teores de 10%, 20% e 25% de RPP adicionados a uma concentração fixa de cimento.. O ensaio foi realizado por um período de 44 horas.

4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizado o estudo da microestrutura das composições de argamassa de cimento contendo 0%, 20% e 40% de RPP-M, com objetivo de observar modificações morfológicas na matriz cimentícia. Esta técnica permite observar a estrutura cristalina com efeito de terceira dimensão de superfícies irregulares e identificar as fases das argamassas pelo aumento da intensidade dos elétrons retroespalhados, onde o grão de cimento anidro aparece mais claro, o hidróxido de cálcio em cor cinza claro, C-S-H em tom de cinza escuro e os vazios em preto (DAL MOLIN, 2007).

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM 670F1 (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*), equipado com microsonda de energia dispersiva de raios-X para análise química.

As amostras foram impregnada a vácuo com resina de baixa viscosidade em cilindros de 2×2 cm e cortadas com disco diamantado. Em seguida, a superfície foi polida com papéis de carbetto de silício e com pastas de diamante em quatro estágios, diminuindo a finura para obter um acabamento de superfície lisa muito plana. Após cada etapa de trituração/polimento, as amostras foram colocadas em um banho ultrassônico para remover a poeira e partículas de diamante deixados na superfície ou na estrutura porosa.

4.2.11 Retração autógena

Os ensaios de retração foram realizados em bancada de retração como é ilustrado na Figura 16, composta por um aparato com 3 (três) moldes metálicos para corpos de prova com dimensões de 2,5×2,5×30 cm, com comprimento de medida (descontando os *inserts* metálicos) de 25 cm, de acordo com as recomendações na norma NBR 12650 (1992). As deformações foram medidas no centro do vão utilizando dois LVDT's, posicionados em lados opostos do vão central, com uma capacidade de leitura de $2 \text{ mm} \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$. O sistema de aquisição de dados foi o Quantum-X (fabricante HBM), interface com o *Catman Easy Software*. Para a retração autógena, os ensaios foram realizados em sala climatizada com temperatura constante de $22 \pm 2^\circ\text{C}$, moldes selados na superfície com uma camada de placa de vidro. A leitura foi realizada por um período aproximado de 28 dias com um intervalo de medida de 50 segundos (limite máximo do equipamento).

As misturas das pastas de cimento foram realizadas manualmente e simultaneamente, por um período de 5 minutos e após colocadas nos moldes para início do ensaio. Foi adotado um traço de referencia de proporção 1:0,35:0,01 (cimento: água/cimento e aditivo, em massa) com duas adições diferentes de RPP-M, em concentrações de 0%, 25% e 40%, em relação à substituição da massa de cimento. O uso de aditivo superplastificante se fez necessário em função da relação água/cimento ser muito baixa, o que prejudicaria a mistura da pasta de cimento e sua aplicação nos moldes.

Figura 16 – Bancada para ensaios de retração autógena/secagem.



Fonte: Autor (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RPP

5.1.1 Análise Granulométrica

Foram realizados ensaios em cada amostra de RPP e do cimento CP-V ARI. A tabela 13 apresenta os resultados dos diâmetros médios referentes a 10%, 50% e 90% da quantidade total de cada amostra.

Tabela 13 – Granulometria das amostras de RPP.

Ø%	DIÂMETRO (µm)									
	RPP-A	RPM-A	RPM-B	RPP-C	RPP-D	RPP-E	RPP-F	RPM-G	RPP-H	CP-V ARI
Ø a 10%	1,74	1,51	1,28	1,67	1,80	1,48	1,50	1,60	1,64	1.97
Ø a 50%	8,65	7,23	5,02	7,61	7,08	5,09	5,67	7,57	6,00	11.48
Ø a 90%	29,73	24,93	14,49	29,49	23,14	10,83	16,34	25,58	14,88	23.27
Ø médio	12,17	10,35	6,65	11,62	10,02	5,70	7,52	10,64	7,35	12.07

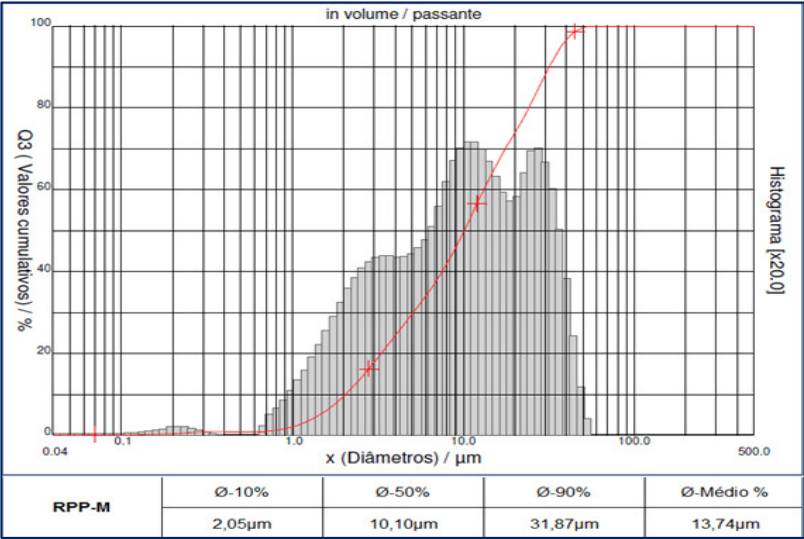
Fonte: Autor (2013).

Como pode ser observado, algumas amostras apresentaram granulometria média ligeiramente mais baixa em relação a outras. Esta diferença de tamanho de partícula pode estar relacionada com granulometria e tipo de abrasivo utilizado no processamento das placas cerâmicas. A média obtida entre as amostras foi de 9,1 µm com um desvio padrão de 2,3 µm. Apesar de haver variação na granulometria do RPP, ela foi moderada e permaneceu próxima a uma granulometria convencional do cimento.

Em função deste comportamento juntamente com demais resultados apresentados na sequência, optou-se por misturar as mostras de RPP coletadas em volumes iguais, obtendo-se uma única amostra, chamada de RPP-M, para ser utilizada nas composições de argamassa. A amostra RPP-M também foi caracterizada e sua curva granulométrica pode ser observada na figura 17, na qual pode ser observado o diâmetro das partículas médio de 13,74 µm. Pode-se verificar que 90% as partículas apresentam diâmetro inferior a 31,87 µm, estando dentro da faixa de finura (45 µm) especificada pela ASTM C618 (2005),

classificando, de acordo com este critério, o RPP-M como material pozolânico.

Figura 17 – Curva granulométrica da amostra de RPP.



Fonte: Autor (2013).

5.1.2 Análise Química por FRX

As amostras de RPP submetidas à fluorescência de raios X apresentaram os seguintes elementos em maior concentração, Si e Al e em pouca concentração Fe, K, Ca, Ti, Mg e Na, apresentando em todas as nove amostras os elementos característicos de materiais cerâmicos. A sílica (SiO₂) é o principal componente da areia e matéria-prima do vidro. O óxido de alumínio (Al₂O₃) é característico nas cerâmicas de porcelanato. Na tabela 14 podem ser observados os resultados na forma estável de óxidos de todas as amostras de RPP e do cimento CP-V. Pode-se verificar que às composições química das diferentes amostras são muito próximas, mostrando a pequena variabilidade do resíduo em estudo. Deve-se destacar a presença de metais como o bário, nocivo a saúde humana, mesmo presente em proporções pequenas no rejeito, que depositado a céu aberto em aterros irregulares, pode ser lixiviado para o lençol freático, contaminando-o.

Tabela 14 – Análise química das amostras de RPP e CP-V ARI.

(continua)

ELEMENTOS	TEORES (%)					
	CP-V	RPP-A	RPM-A	RPM-B	RPP-C	RPP-D
Al ₂ O ₃	5,19	21,04	20,92	20,87	20,90	20,71
CaO	58,47	1,79	3,09	3,65	1,61	2,07
Fe ₂ O ₃	2,45	1,70	1,73	1,67	1,74	1,72
K ₂ O	0,53	2,53	2,32	2,27	2,57	2,53
MgO	1,63	1,21	1,13	1,08	1,19	1,20
MnO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Na ₂ O	0,11	3,30	2,62	2,32	3,59	3,32
P ₂ O ₅	0,06	0,11	0,10	0,10	0,11	0,08
SiO ₂	20,26	66,35	65,95	65,65	66,16	66,13
TiO ₂	0,25	0,77	0,76	0,70	0,79	0,74
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-
BaO	0,23	0,12	0,21	0,20	0,21	0,21
Co ₂ O ₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr ₂ O ₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PbO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZrO ₂ +HfO ₂	< 0,1	0,46	0,49	0,61	0,50	0,45
Perda Fogo	3,50	0,50	0,50	0,57	0,49	0,62

ELEMENTOS	TEORES (%)				
	CP-V	RPP-E	RPP-F	RPM-G	RPP-H
Al ₂ O ₃	5,19	19,39	19,97	20,08	20,79
CaO	58,47	1,68	2,63	4,57	1,21
Fe ₂ O ₃	2,45	1,94	1,87	1,89	1,49
K ₂ O	0,53	2,26	2,25	2,01	2,36
MgO	1,63	1,85	1,53	1,31	1,10
MnO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Na ₂ O	0,11	2,10	2,37	1,46	3,18
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08

Tabela 14 – Análise química das amostras de RPP e CP-V ARI.

(conclusão)

ELEMENTOS	CP-V	RPP-E	RPP-F	RPM-G	RPP-H
SiO₂	20,26	68,92	67,06	66,16	68,13
TiO₂	0,25	0,57	0,65	0,68	0,59
B₂O₃	-	-	-	-	-
Li₂O	-	-	-	-	-
BaO	0,23	0,24	0,30	0,25	0,07
Co₂O₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr₂O₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PbO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZrO₂+HfO₂	< 0,1	0,37	0,48	0,57	0,43
Perda Fogo	3,50	0,50	0,59	0,52	0,47

Fonte: Autor (2013).

A tabela 15 apresenta os resultados na forma de óxidos da análise química da amostra de RPP-M.

Tabela 15 – Análise química da amostra de RPP-M.

RELATÓRIO DE ENSAIOS ANÁLISE QUÍMICA RESÍDUOS			
ELEMENTOS	TEORES (%)	ELEMENTOS	TEORES (%)
	RPP-M		RPP-M
Al ₂ O ₃	21,04	B ₂ O ₃	-
CaO	2,60	Li ₂ O	-
Fe ₂ O ₃	1,68	BaO	< 0,1
K ₂ O	2,25	Co ₂ O ₃	< 0,1
MgO	1,24	Cr ₂ O ₃	< 0,1
MnO	< 0,05	PbO	< 0,1
Na ₂ O	2,70	SrO	< 0,1
P ₂ O ₅	0,07	ZnO	0,18
SiO ₂	66,40	ZrO ₂ +HfO ₂	0,40
TiO ₂	0,68	Perda Fogo	<0,39

Fonte: Autor (2013).

Pode-se concluir, a partir da análise química, considerando a soma dos percentuais de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ igual a 89,1 %, que o RPP pode ser classificado como material pozolânico de acordo com as normas NBR 12653 (2012) e ASTM C618 (2005) que recomendam que a soma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, seja de, no mínimo, 70 %.

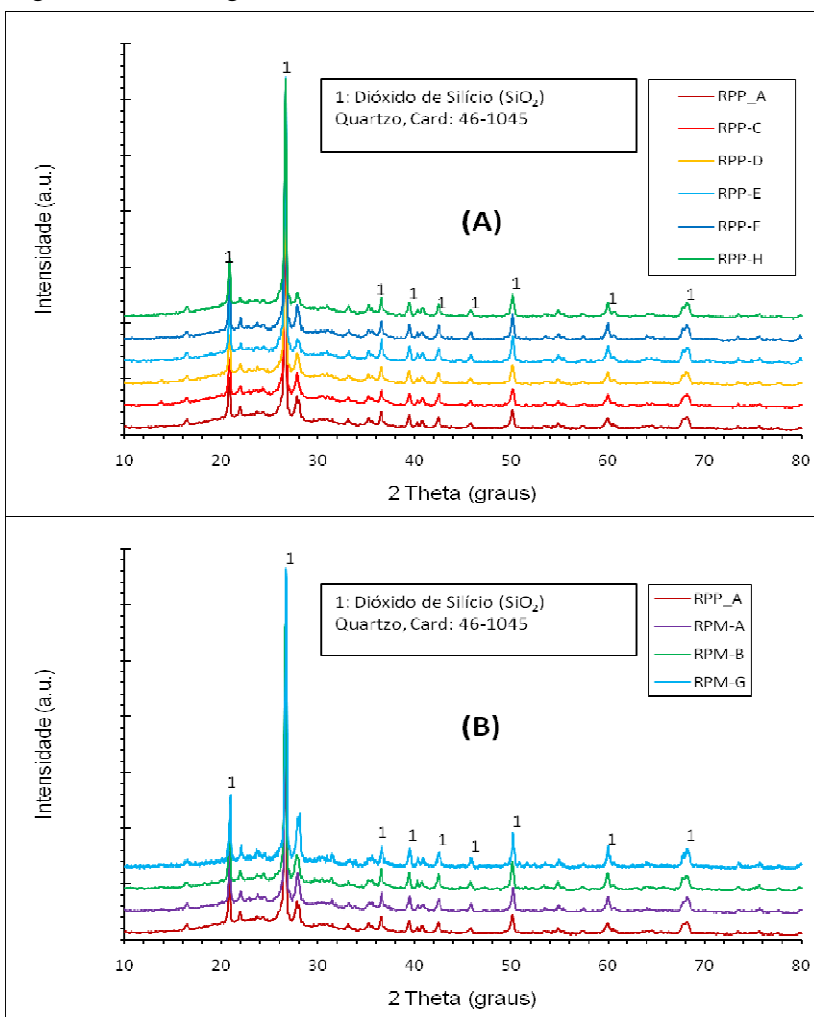
A análise química também mostra o elevado teor de álcalis (Na_2O e K_2O) que em concretos e argamassas pode desencadear as reações deletérias álcali-agregados. Estas reações se processam em concretos endurecidos, provocando a deterioração por meio da formação de um gel expansivo a partir da reação química que ocorre em alguns tipos de agregados reativos com a presença de sílica amorfa, quando em contato com os álcalis existentes no cimento Portland, ou em outras fontes, na presença de umidade. Porém esse processo depende de uma série de fatores, dos quais, pode-se citar: tipo de cimento, tipo de agregados, volume de concreto e condições ambientais de exposição.

5.1.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 18a e 18b podem ser visualizados os difratogramas de raios X das amostras de RPP. Na figura 18a estão os resultados dos difratogramas das amostras onde a produção da empresa processou mais placas cerâmicas de porcelanato (RPP) e na figura 18b estão os difratogramas das amostras contendo mais resíduo de placas cerâmicas mono-porosa (RPM). Como pode ser observado, praticamente não há diferenças entre os valores obtidos para os picos principais de cada amostra de resíduo. Também foi caracterizada a amostra de RPP-M e os resultados apontam que as fases cristalinas presentes são idênticas entre as amostras de RPP, RPM e RPP-M, Figura 19.

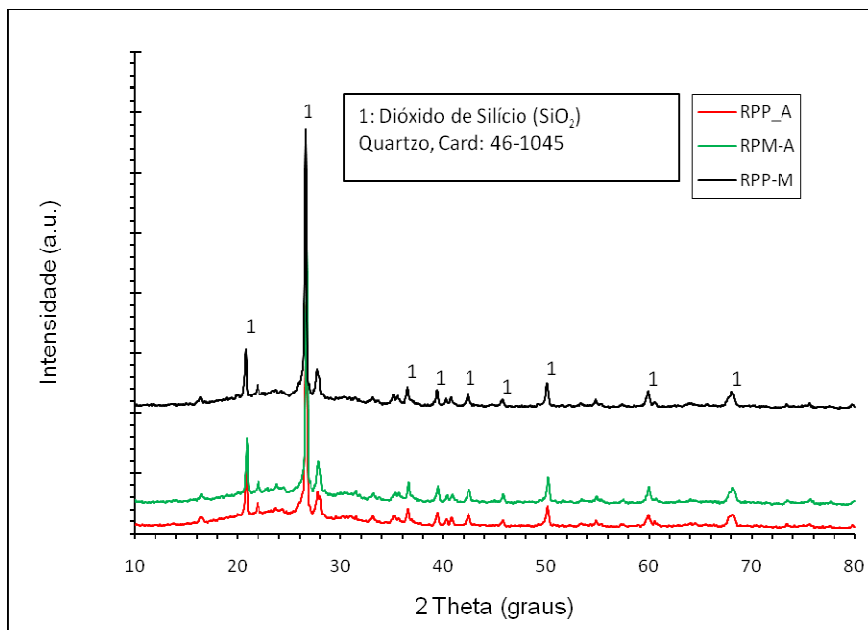
Os difratogramas indicam que o resíduo de polimento de porcelanato é um material reativo, devido ao halo amorfo bem alongado e mais acentuado na região entre 18° e 36° (em 2 theta). Em todas as amostras os picos foram identificados, apresentando alto teor de quartzo, comparado com a alumina, representado pelo numeral 1(um) nos gráficos e como já visto na análise química, indicando maior teor deste elemento na sua composição.

Figura 18 – Difratoograma das amostras de RPP e RP-M.



Fonte: Autor (2013).

Figura 19 – Difratograma da amostra de RPP-M , RPP e RPM.



Fonte: Autor (2013).

5.2 CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS

Usando o RPP em substituição ao cimento nos teores 0%, 10%, 20%, 25%, 30% e 40% com relação A/C constante igual a 0,60, os resultados apresentados na tabela 16, mostram que o índice de consistência (*flow-table*) das argamassas manteve-se constante, indicando igualdade nos parâmetros para aplicabilidade das argamassas produzidas com o resíduo. É importante informar que a densidade do cimento e do RPP medidas através da massa unitária são próximas, e, dessa forma, se optou por realizar a substituição do cimento pelo RPP em massa, sem realizar pequenas correções de diferença de volume. Esse procedimento foi reforçado, por ensaios preliminares, que mostraram uma consistência constante das misturas.

Tabela 16 – Índice de consistência – *flow-table*- das argamassas.

Traços	Adições	Índice de Consistência (cm)
1:3:0,60	0% - RPP	29,4
1:3:0,60	10% - RPP	28,4
1:3:0,60	20% - RPP	30,6
1:3:0,60	25% - RPP	30,3
1:3:0,60	30% - RPP	30,9
1:3:0,60	40% - RPP	30,5

Fonte: Autor (2013).

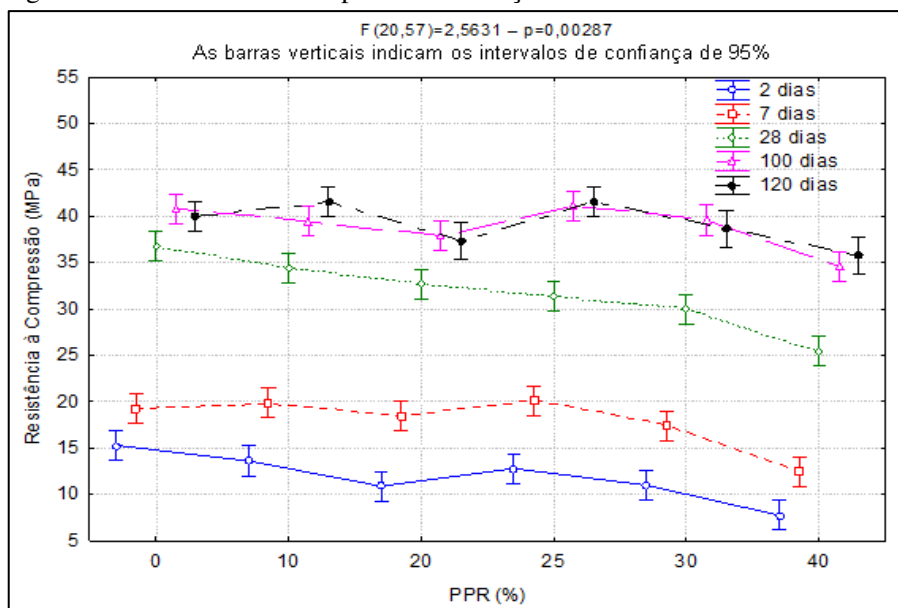
Esta constância na consistência das argamassas pode ser atribuída ao fator de diluição do aglomerante juntamente com o efeito lubrificante, facilitando o escorregamento das partículas dos agregados, devido ao tamanho das partículas do resíduo que é semelhante a do cimento.

5.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados obtidos no ensaio de resistência a compressão demonstram, de um modo geral, que os valores de resistência a compressão aumentam com o tempo de cura e se mantêm constante, com pequena variação, para os teores de substituição. Na figura 20 pode ser observado a relação entre o tempo e a concentração do RPP na resistência à compressão das argamassas. Os resultados individuais são apresentados na tabela 17.

Pode-se observar, que os resultados médios da resistência (Figura 21) aumentam de forma significativa entre 7 e 28 dias e estabilizam após 100 dias.

Figura 20 – Resistência à compressão em função do teor de RPP.



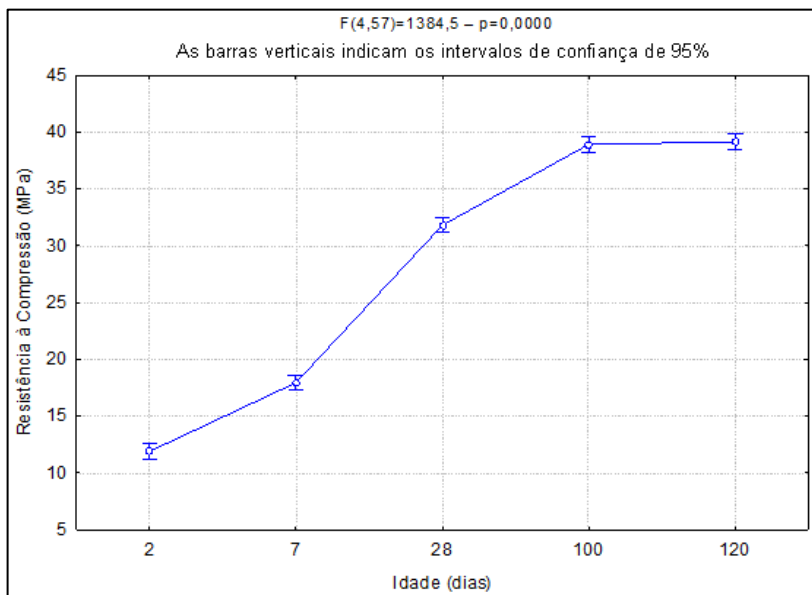
Fonte: Autor (2013).

Tabela 17 – Resultado da resistência à compressão do RPP.

IDADE	REFERÊNCIA (MPa)	RPP 10% (MPa)	RPP 20% (MPa)	RPP 25% (MPa)	RPP 30% (MPa)	RPP 40% (MPa)
2	13,10	12,70	12,00	13,10	11,10	8,30
	15,40	14,50	11,20	13,60	9,80	7,80
	17,40	13,70	9,50	11,70	12,10	7,20
Média	15,30	13,63	10,90	12,80	11,00	7,77
7	17,80	17,00	18,70	21,20	17,90	12,40
	21,70	20,20	18,30	20,30	17,50	12,50
	18,40	22,50	18,40	18,90	16,90	12,40
Média	19,30	19,90	18,47	20,13	17,43	12,43
28	36,50	34,80	33,00	31,90	30,80	24,80
	36,00	33,80	30,70	31,00	30,00	24,70
	38,00	34,70	34,40	31,40	29,10	24,50
Média	36,83	34,43	32,70	31,43	29,97	24,67
100	41,30	39,50	38,00	41,50	38,60	34,20
	41,00	40,60	38,80	41,00	40,60	34,10
	40,10	38,20	36,90	40,90	39,50	35,50
Média	40,80	39,43	37,90	41,13	39,57	34,60
120	41,70	40,30	36,90	41,50	37,70	35,70
	41,10	45,60	37,70	42,00	39,60	35,90
	37,20	38,90	-	41,00	-	-
Média	40,00	41,60	37,30	41,50	38,65	35,80

Fonte: Autor (2013).

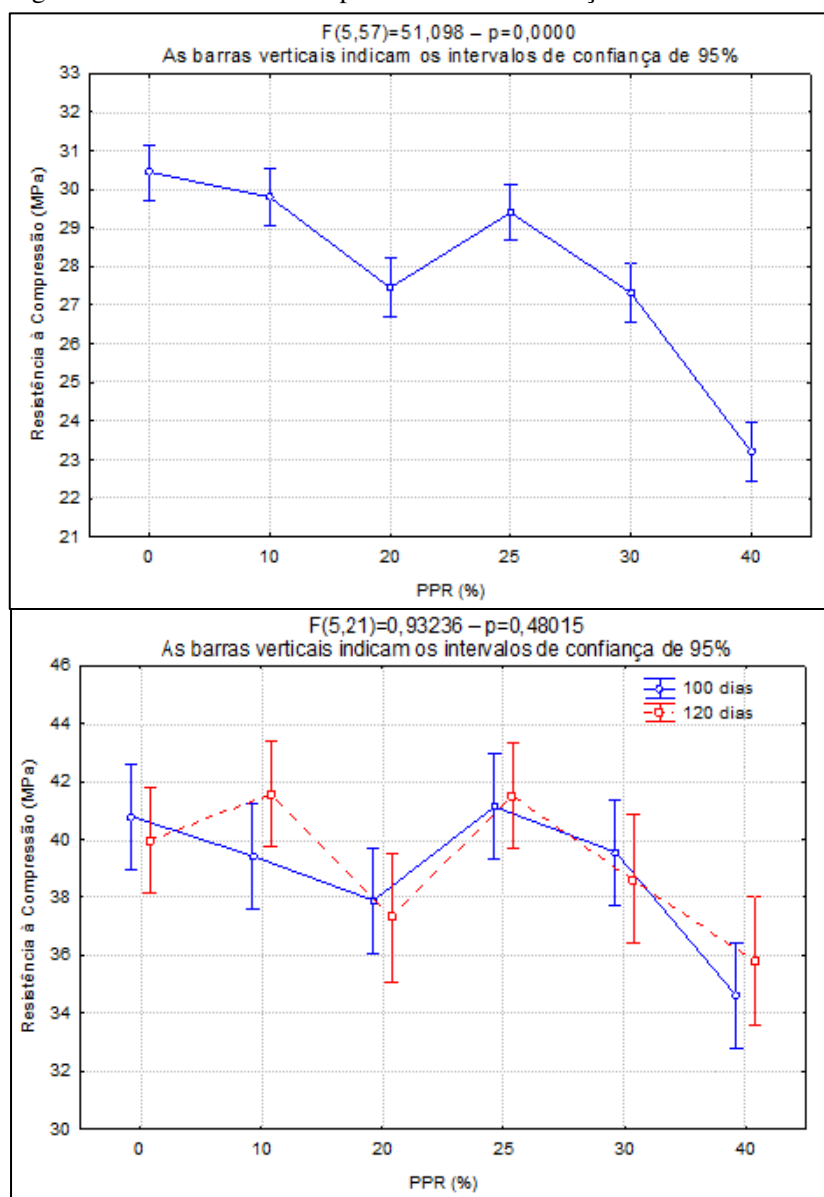
Figura 21– Resistência a compressão média em função da idade para os teores de 10%, 20%, 25%, 30% e 40% de RPP.



Fonte: Autor (2013).

Os resultados médios mostram que a resistência é praticamente constante até a substituição de 25% de cimento pelo RPP, como se pode observar na figura 22. No período inicial, entre 2 e 28 dias, a utilização do RPP leva a um pequeno decréscimo na resistência à compressão das argamassas. Porém, nas idades superiores, de 100 e 120 dias, verificamos um pequeno aumento da resistência à compressão na substituição de 25% do cimento pelo RPP e que a concentração de 30% é estatisticamente equivalente à mistura de referência (0%). Apenas para substituição de 40% de RPP ocorre decréscimo significativo da resistência. Essa análise foi realizada utilizando o teste de Duncan. Este comportamento pode ser atribuído a menor velocidade de hidratação devido ao efeito de diluição do cimento e a reação pozolânica mais lenta do RPP. Este comportamento também é explorado ao analisar o índice de atividade pozolânica.

Figura 22– Resistência a compressão média em função do % de RPP .



Fonte: Autor (2014).

Foi observado que os teores de 10% e 25% de RPP tiveram o melhor desempenho, apresentando resistência a compressão na idade de 120 dias de 41,6 MPa e 41,5 MPa, figura 22, um ganho de 3,84% e 3,61%, respectivamente, em relação a amostra de referência. A manutenção da resistência com a utilização do RPP, pode estar relacionado ao tamanho das partículas e ao efeito fíler, com refinamento dos poros, e, pela nucleação heterogênea, potencializando a cinética de hidratação e melhorando a dispersão da matriz do cimento. Durante a hidratação, os pequenos núcleos de cimento hidratados crescem unindo-se uns aos outros e, neste caso, facilitados pelos núcleos do rejeito (partícula), formam um novo sólido, aumentando o ganho de resistência.

Com base nos resultados de resistência a compressão e considerando o consumo de cimento mais RPP nas argamassas, pode-se determinar o índice de consumo de cimento (ICC) para cada composição em estudo. O ICC é a relação entre o consumo de cimento por metro cúbico e a resistência à compressão obtida em uma determinada composição, ou seja, a quantidade de ligante necessário para obter um MPa de resistência mecânica, expressa em $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$ e utilizada para medir a eficiência do uso de materiais aglutinantes (b_i) (DAMINELE et al., 2010). A tabela 18 apresenta o ICC das composições em estudo.

Tabela 18 – Índice de Consumo de Cimento das composições.

RPP-M (%)	ρ (argamassa) (Kg/m^3)	Composição (cimento:areia: a/c:RPP-M)	Cimento (Kg/m^3)	Resistência (MPa)	ICC (kg m^{-3} MPa^{-1})
0	2100	1:3:0,6:0	456,52	40,0	11,41
10	2100	0,9:3:0,6:0,1	410,87	41,6	9,88
20	2100	0,8:3:0,6:0,2	365,22	37,3	9,79
25	2100	0,75:3:0,6:0,25	342,39	41,5	8,25
30	2100	0,7:3:0,6:0,3	319,57	38,6	8,27
40	2100	0,6:3:0,6:0,4	273,91	35,8	7,65

Fonte: Autor (2014).

Considerando um consumo de cimento de 456,5 kg/m^3 com uma massa específica (ρ) para argamassa de 2100 kg/m^3 , a composição de referência, para a idade de 120 dias, apresenta um índice de consumo de cimento de 11,4 $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$. Para a composição de 10% de RPP, o ICC apresentado é de 9,88 $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, representando uma economia de 13,4% no consumo de cimento. Por outro lado, a composição substituindo em 25% o cimento por RPP, temos o consumo de 8,2 kg

$\text{m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, resultando em uma economia de 27,70% em relação a composição de referência. Para a composição de 40%, o consumo foi de $7,6 \text{ kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, economia de 33% em relação a mostra de referência. Esses resultados se enquadram nos índices de referência de eficiência do uso de cimento obtidos por Daminele et al. (2010), com aproximadamente $5 \text{ kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$ para concretos com resistência a compressão acima de 50 MPa e entre 10 e 20 $\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$ para concretos de baixa resistência ($\cong 20 \text{MPa}$).

Com objetivo de melhor avaliar o comportamento do RPP em matriz cimentícia, foi utilizado fíler calcário (diâmetro médio de 29,5 μm) nos mesmos teores de substituição do cimento pelo RPP, como uma segunda referência. Os resultados de resistência à compressão das argamassas com fíler em substituição ao cimento são apresentados na tabela 19, juntamente com os resultados obtidos com o RPP para os mesmos teores de substituição. A tabela 20 contém os resultados dos índices de consistência das amostras utilizando fíler e mostram que não ocorreu alteração na plasticidade.

Tabela 19 – Resultado da resistência à compressão das misturas com fíler e RPP (para idade de 28 dias).

	REFERÊNCIA (MPa)	FÍLER 10% (MPa)	FÍLER 20% (MPa)	FÍLER 25% (MPa)	FÍLER 30% (MPa)	FÍLER 40% (MPa)
Fíler	36,50	27,90	27,40	26,80	19,10	15,50
	36,00	29,10	28,40	26,20	22,00	14,90
	38,00	36,30	30,60	26,80	19,00	15,10
Média	36,8	31,1	28,8	26,6	20,0	15,2
	REFERÊNCIA (MPa)	RPP-M 10% (MPa)	RPP-M 20% (MPa)	RPP-M 25% (MPa)	RPP-M 30% (MPa)	RPP-M 40% (MPa)
RPP	36,50	34,80	33,00	31,90	30,80	24,80
	36,00	33,80	30,70	31,00	30,00	24,70
	38,00	34,70	34,40	31,40	29,10	24,50
Média	36,8	34,4	32,7	31,4	30,0	24,7

Fonte: Autor (2013).

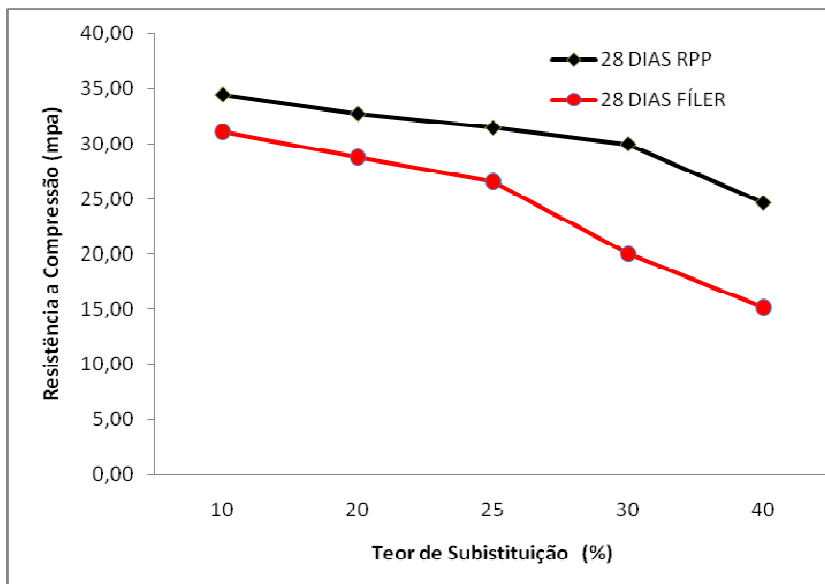
Tabela 20 – Índice de consistência das argamassas com fíler

Traços	Adições	Índice de Consistência (cm)
1:3:0,60	0% - fíler	29,4
1:3:0,60	10% - fíler	28,4
1:3:0,60	20% - fíler	28,8
1:3:0,60	25% - fíler	28,9
1:3:0,60	30% - fíler	28,5
1:3:0,60	40% - fíler	28,5

Fonte: Autor (2013).

Os resultados apresentados na tabela 19 mostram que os valores de resistência à compressão das argamassas com fíler, reduzem conforme aumenta o teor. Para os teores de 10%, 20%, 25%, 30% e 40% na idade de 28 dias, ocorreu uma redução de 16%, 22%, 28%, 46% e 59% na resistência a compressão em comparação a amostra de referência, uma redução média de 34% com uma taxa de queda entre teores de 11%. Em relação às amostras com teor de RPP as reduções foram de 10%, 12%, 15%, 33% e 38% respectivamente, uma redução média de 17%, com uma taxa de queda entre teores 7% até 28 dias. Fica evidenciado que o RPP causa um aumento da resistência a compressão não somente pelo efeito físico das partículas, apresentando reatividade por meio da nucleação heterogênea, com papel ativo na mistura, figura 23.

Figura 23 - Resistência a compressão em função da idade para Fíler/RPP



Fonte: Autor (2013).

A comparação entre os resultados das amostras contendo fíler e RPP revelam que a resistência a compressão aos 28 dias para o RPP é praticamente constante até o teor de 25%, havendo uma perda de resistência significativa somente para teor de 40%, apresentando uma redução de 33,0% aos 28 dias.

Comparando estes resultados com os obtidos em outras pesquisas, verifica-se que o RPP confirma seu efeito pozolânico. Andreola et al. (2010) comprova a melhora no índice de atividade pozolânica e o aumento da resistência a compressão ao longo do tempo. Para o tempo de cura de 28 dias, a amostra com adição de 25% de PR (RPP) leva à redução das propriedades mecânicas, onde para amostra de referência obtém-se 63,2 MPa e para amostra com 25% de MPR 56,8 MPa; já aos 90 dias de cura, a adição de 25% MPR (RPP) apresenta resistência à compressão um pouco melhor (73,0 MPa) em relação à amostra de referência (72,0 MPa). Esses resultados evidenciam o papel ativo do resíduo com material cimentício.

5.4 POZOLANICIDADE DO RPP-M

O índice de atividade pozolânica (IAP) do RPP foi determinado empregando a metodologia da NBR 5752 (1992) e da ASTM C-311 (1996), que determinam índices de classificação para atividade pozolânica mínimos de 75%, obtido pela relação entre a resistência a compressão aos 28 dias de cura, de corposdeprova da amostra de referência e amostras com material em estudo.

Pode-se observar que o IAP apresentou resultados elevados e satisfatórios de 85%, 101% e 104% nas idades de 28, 100 e 120 dias, conforme pode ser observado na tabela 21. Pode-se verificar também, que nas idades de 100 e 120 dias – que representam melhor as características dos materiais pozolânicos o IAP foi aproximadamente superior a 90% para todas concentrações de utilização (EN 450-1 - $\geq 85\%$ aos 90 dias), incluindo os teores de RPP de 30% e 40%. Ou seja, aos 120 dias, pode-se substituir o cimento Portland por RPP em teores de 30% e 40% com pequena redução da resistência, ou ainda, para concentração de 25%, e apresentar um aumento da resistência à compressão. Este comportamento é influenciado por um efeito químico do cimento com RPP, caracterizado pela atividade pozolânica (e discutida a seguir através da TG), e também de um efeito físico causado pelas características das partículas.

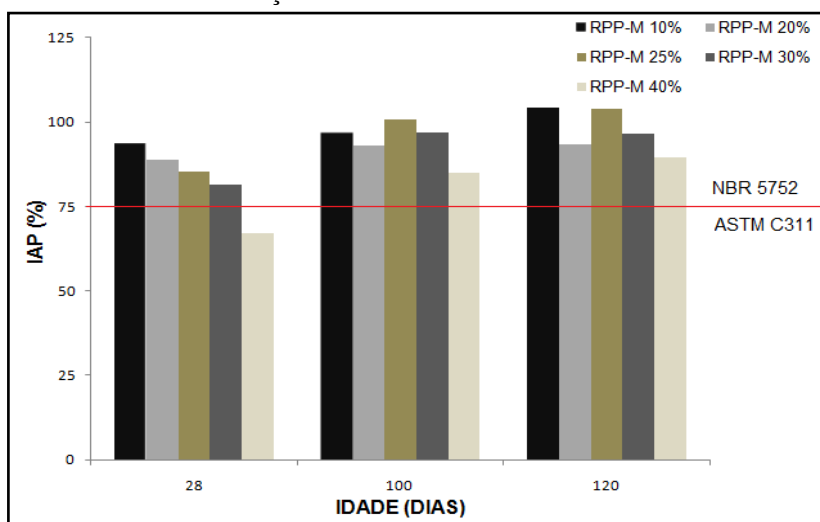
Tabela 21– Índice de atividade pozolânica das argamassas contendo RPP.

TEORES	RESISTÊNCIA MÉDIA (MPa)		
	28 dias	100 dias	120 dias
REFERÊNCIA	36,83	40,80	40,00
10%	34,43	39,43	41,60
20%	32,70	37,90	37,30
25%	31,43	41,13	41,50
30%	29,97	39,57	38,65
40%	24,67	34,60	35,80
IAP - (%)			
10%	93,48	96,64	104,00
20%	88,78	92,89	93,25
25%	85,33	100,81	103,75
30%	81,37	96,99	96,63
40%	66,98	84,80	89,50

Fonte: Autor (2013).

Ao realizar-se a análise do IAP, tabela 21 e figura 24, pode-se verificar que os resultados demonstram que para as amostras com teor de 10%, 20%, 25% e 30% de RPP, o IAP em todas as idades, atende o mínimo exigido (75%) pela metodologia da NBR 5752 (1992) e ASTM C311 (1996) aos 28 dias de cura. O teor de 40% somente atende o IAP mínimo a partir de idades maiores (100 dias). O melhor desempenho do IAP foi obtido para o teor de 10% aos 28 dias de cura, em idades maiores, o teor de 25% obteve o melhor desempenho, apresentando para a idade de 100 dias 100,81% e para idade de 120 dias 103,75%, igualando-se ao teor de 10% que é de 104,00%. Para a idade de 28 dias o IAP do teor de 25% (86%) foi menor em relação ao teor de 10%, (93%), este comportamento pode estar relacionado à diluição do cimento, apresentando menor quantidade da fase C-S-H e conseqüentemente menos hidróxido de cálcio disponível para reagir com RPP e devido a velocidade lenta da reação pozolânica.

Figura 24 – Índice de atividade pozolânica das argamassas com teor de RPP em função da idade



Fonte: Autor (2013).

5.5 TERMOGRAVIMETRIA

O efeito pozolânico também foi avaliado a partir dos resultados da análise térmica (TG), através do consumo de hidróxido de cálcio na

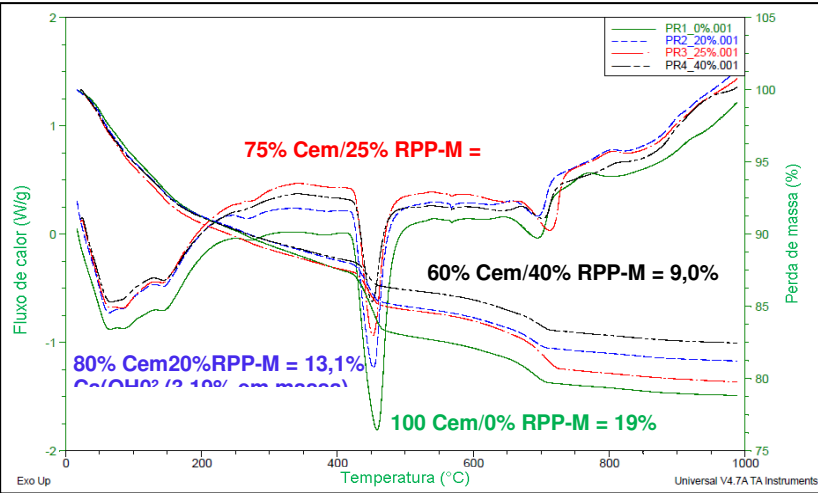
presença do RPP nos teores de 20%, 25% e 40% em comparação a amostra de referência (0% de RPP).

Na figura 25, podem ser observadas as curvas de TG para as composições de cimento com RPP, e que, segundo Almeida e Sichieri (2006) podem ser classificadas em quatro etapas distintas: i) a primeira perda acontece aproximadamente entre 50°C e 120°C devido à evaporação da água adsorvida mais a água dos poros; ii) a segunda perda, entre 120°C e 410°C esta relacionada com desidratação do C-S-H; iii) a terceira perda de massa acontece aproximadamente entre 410°C e 520°C, com a desidroxilação da Portlandita $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; IV) a quarta perda de massa acontece entre 520°C e 800°C devido à liberação de gás carbônico com a decomposição do carbonato de cálcio $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Na faixa de 120°C a 410°C, referente à decomposição do C-S-H pode ser observado uma perda de massa, com pequena diferença entre as composições de 0%, 20%, 25% e 40%. Esta diferença se deve á menor quantidade de fase C-S-H pelo efeito de diluição do cimento com o RPP-M, ficando entorno de 100%, 87%, 89% e 84% respectivamente.

Para as composições contendo 0%, 20%, 25% e 40% de RPP, na faixa de 410°C a 520°C, as perdas de massa foram em torno de 100%, 69%, 62% e 47% respectivamente. Referente às quantidades em massa do CH, os resultados de perda de massa foram de 19% para o teor de 0%, e cerca de 13,1%, 11,8% e 9% para as amostras contendo 20%, 25% e 40%, respectivamente, tabela 22. Essa maior perda de massa na faixa de desidratação do hidróxido de cálcio, apesar da quantidade de C-S-H formada ser menor e conseqüentemente menos fase de Ca(OH)_2 disponível, os resultados mostram que uma parte do CH reagiu com o RPP por meio da reação pozolânica, confirmando esse efeito químico e sua contribuição para o ganho de resistência e para o IAP.

Figura 25 – Curvas TG das amostras contendo 0, 20, 25, e 40% de RPP



Fonte: Autor (2013).

Tabela 22 - Perdas de massa referentes à análise termogravimétrica.

Faixas	0% RPP	20% RPP	25% RPP	40% RPP
50°C - 120°C	5,59 % - 100%	5,87 % - 105%	6,27 % - 112%	5,92 % - 106%
120°C - 410°C	6,93 % - 100%	6,04 % - 87%	6,19 % - 89%	5,83 % - 84%
410°C - 520°C	4,62 % - 100%	3,19 % - 69%	2,87 % - 62%	2,18 % - 47%
520°C - 800°C	4,00 % - 100%	3,65 % - 91%	4,87 % - 121%	3,57 % - 89%
Total (%)	21,2	18,8	20,2	17,5
Total Ca(OH) ₂ (%)	19,0	13,1	11,8	9,0

Fonte: Autor (2013).

5.6 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO

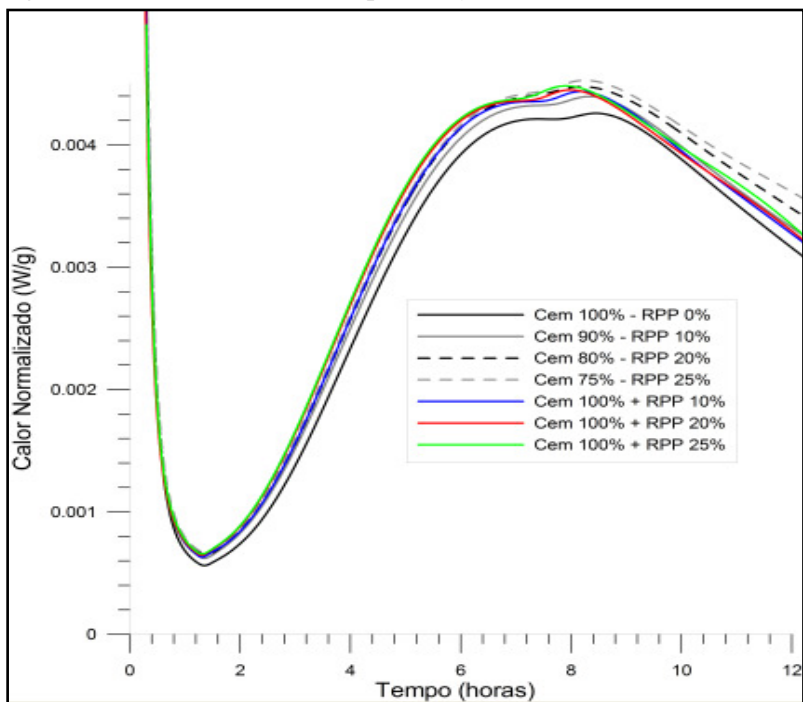
Na figura 26 pode ser observado as curvas do calor liberado durante a hidratação do cimento em presença do RPP nas concentrações de 0%, 10%, 20% e 25%. Quando ocorreu a substituição do cimento, nas concentrações de 0%, 10%, 20% e 25% houve um aumento do calor máximo liberado nas hidratações de 0,00425 W/g, 0,00437 W/g,

0,00447 W/g e 0,00451 W/g, respectivamente. Pode-se observar que os tempos de início de pega (2 horas) e fim de pega (8 horas), extraídos da curva (tempo versus calor normalizado), mantiveram-se constantes.

Ao avaliar o efeito do RPP como adição nos mesmos teores, pode-se observar que o calor liberado na hidratação foi praticamente constante com o aumento da concentração, permanecendo em 0,00443 W/g, 0,0045 W/g e 0,00448 W/g, para as concentrações de 10%, 20% e 25%, respectivamente. Também foi observada alteração do comportamento do patamar da curva em presença do RPP.

Esses resultados mostram que houve um pequeno aumento do calor liberado na presença do RPP, indicando uma tendência do RPP reagir com os compostos de hidratação do cimento, desde as primeiras horas e durante a pega, por meio da nucleação heterogênea, melhorando a dispersão da matriz de cimento hidratada, e, contribuindo para a resistência do material.

Figura 26 – Curva calorimétrica para adições de RPP

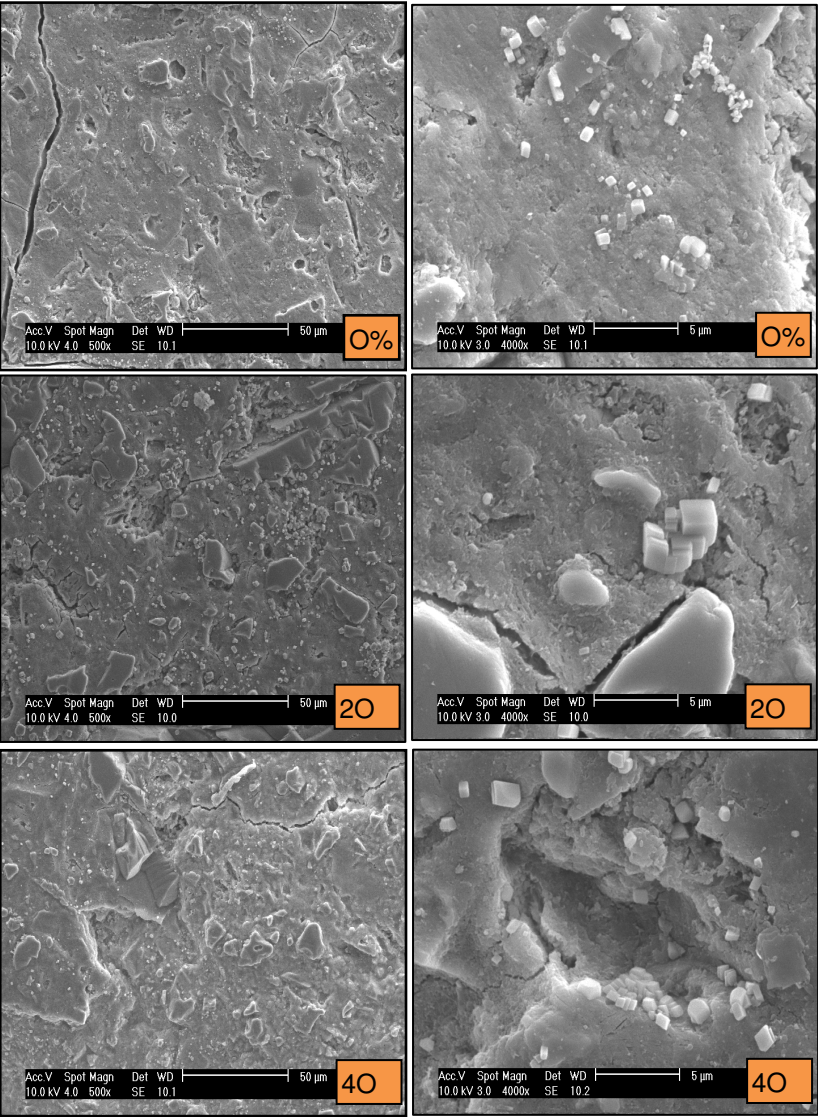


Fonte Autor (2013).

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias (MEV) realizadas nas amostras contendo os teores de 0%, 20% e 40% de RPP, foram realizadas utilizando os níveis de magnitude de 500x, 4000x, 8000x e 15000x. Na figura 27 podem ser observadas as amostras de referência 0%PPR, as amostras com 20%RPP e as amostras com 40%RPP, para ampliações de 500x (a) e 4000x (b), respectivamente. Na figura 28 são apresentadas as amostras de referência 0%RPP (a), a amostra com 40%RPP (b) e a amostra com 20%RPP (c), para ampliações de 8000x e a amostra com 20%RPP(d), para ampliação de 15000x.

Figura 27 – Micrografias com ampliação 500x e 4000x para os teores de

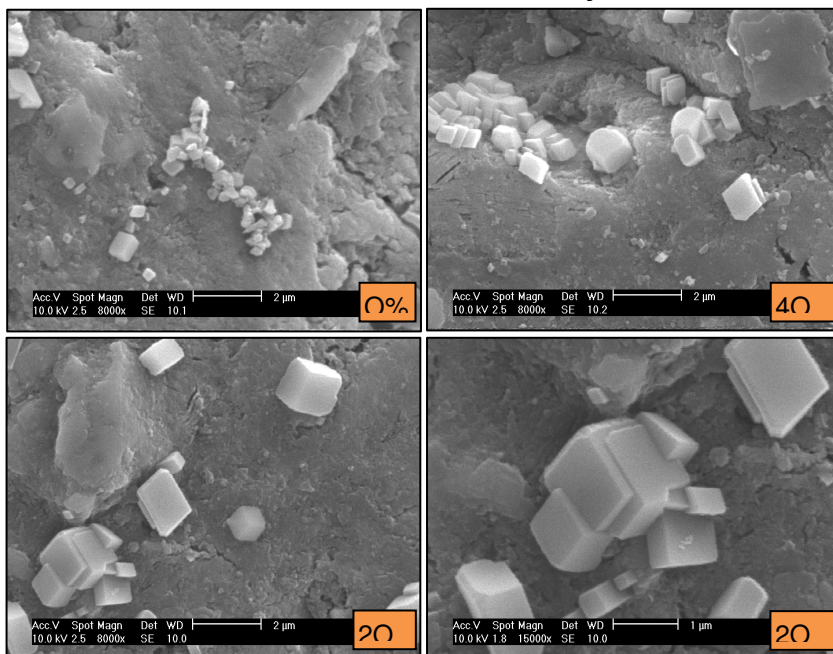


0%, 20% e 40% de RPP em substituição.

Fonte: Autor (2013).

Durante a realização das micrografias para aplicações de 500x e 4000x, observou-se que em todas as amostras à presença de microfissuras, onde as mesmas podem ter origem na preparação das amostras. As micrografias mostram que qualitativamente, não é possível observar diferenças na estrutura das diferentes composições e associá-las com a resistência.

Figura 28 – Micrografias com ampliação 8000x e 15000x para os teores de 0%, 20% e 40% de RPP em substituição.



Fonte: Autor (2013).

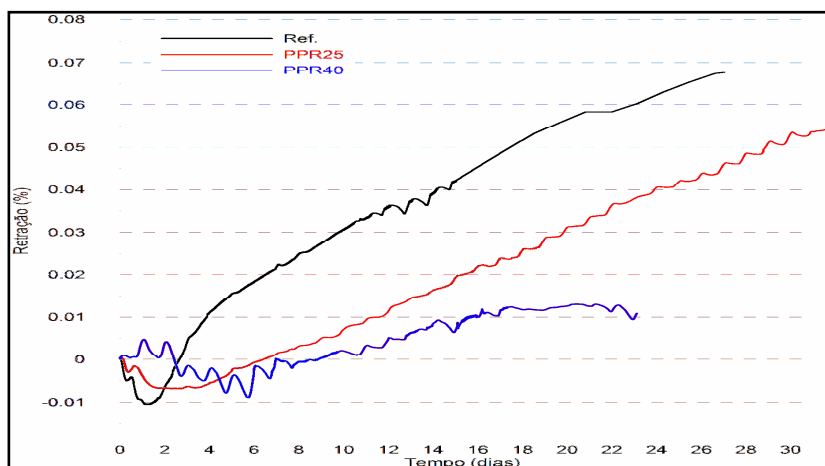
Na figura 28, as micrografias com ampliações de 8000x e 15000x para as amostras 0%, 20% e 40%, também apresentam semelhanças nas estruturas, sem alterações na morfologia que indiquem comportamento diferenciado. O que se observa nestas micrografias é a presença de cristais cúbicos de aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) em proporções semelhantes para todos os teores. Segundo Neville (1983), é a forma estável final do C_3AH_6 presente em cimentos com alto teor de alumina, onde a hidratação do CA resulta na formação de $C-H_{10}$, C_2AH_8 e gel de alumina. Com o tempo ocorre a conversão dos cristais

hexagonais de CAH_{10} em cristais cúbicos de C_3AH_6 e gel de alumina, formados em temperatura próxima a 50°C ou, a partir do C_4AH_{12} . Porém pode ocorrer um agravante, esta conversão de hexagonal para cristais cúbicos, implica em mudanças de densidade da pasta de cimento aumentando a porosidade, com perda da resistência mecânica (Neville, 1983).

5.8 RETRAÇÃO AUTÓGENA

A retração autógena não é o objeto principal desta pesquisa, por outro lado, o trabalho pretende avaliar tecnicamente o efeito do RPP em materiais cimentícios, analisando suas principais propriedades, com objetivo de melhorar sua eficiência. O intuito é quantificar o efeito do resíduo frente à retração autógena de materiais a base de cimento, pois é um problema inerente aos produtos cimentícios, principalmente em concretos de alto desempenho (CAD), e exerce forte influência na durabilidade dos materiais. Foram avaliadas as composições com 0%, 25% e 40% de RPP, conforme podem ser observadas na figura 28 os resultados da retração mostrando através das curvas médias (com leituras até 23 dias). Na tabela 23 podem ser observados os valores individuais de cada composição (3 replicações) e dividindo-as em duas fases, inicialmente de expansão e após de retração, como é observado na figura 29. Esses resultados foram comparados na idade de 23 dias.

Figura 29 – Retração autógena das pastas estudadas em função do tempo



Fonte: Autor (2014).

Tabela 23 - Resultados percentuais da retração autógena e expansões.

RETRAÇÃO – FASE AUTOSECAGEM					
Formulações	Ensaio 1 (%)	Ensaio 2 (%)	Ensaio 3 (%)	Média (%)	Des. Padrão (%)
C 100% - RPP-M 0%	0,06258	0,05771	0,06072	0,06033	0,00246
C 75% - RPP-M 25%	0,03944	0,03683	0,03818	0,03815	0,00131
C 60% - RPP-M 40%	0,01808	0,00198	0,01247	0,01084	0,00818
EXPANSÃO – FASE EXPANSÃO					
C 100% - RPP-M 0%	-0,01086	-0,00995	-0,01061	-0,01047	0,00047
C 75% - RPP-M 25%	-0,00671	-0,00700	-0,00662	-0,00678	0,00020
C 60% - RPP-M 40%	-0,00652	-0,00998	-0,01013	-0,00888	0,00204

Fonte: Autor (2014).

Os resultados mostram que existe uma diferença significativa quando é utilizado RPP com cimento. A substituição foi adotada nas composições, por se utilizar a condição de aplicabilidade das misturas, considerando as argamassas, uma vez que a substituição do material mantém a mesma plasticidade e a resistência à compressão equivalente. Para a curva de referência, a uma pequena expansão de 0,01047% com maior taxa de desenvolvimento no primeiro dia, seguida de uma retração crescente com maior taxa de aumento até aos 4 dias e mantendo um crescimento constante até os 23 dias, com uma retração total na ordem de 603 $\mu\text{m/m}$. Esse resultado de retração é semelhante a resultados mostrados por Silva e Dantas (2005) utilizando a relação A/C de 0,35 em concretos. A amostra referente a composição utilizando 25% de RPP expandiu menos com uma taxa de desenvolvimento menor no primeiro dia 0,00678%, mantendo esta expansão constante até o terceiro dia. A partir do quarto dia inicia a contração, que aumenta constantemente até atingir uma retração total 382 $\mu\text{m/m}$, e, permanecendo 37% inferior a composição de cimento. A composição com 40% de RPP apresentou uma pequena retração nos primeiros 2 dias de 0,00476%, seguida de uma expansão com pico máximo aos 5 dias de

0,00888%, voltando a retrair em uma taxa constante até os 18 dias, seguida de uma fase de estabilidade entre os dias 19 ao 23. A retração total também apresentou uma redução significativa em relação a composição de referência (estatística ANOVA apresentada no próximo item), com um índice de $108 \mu\text{m/m}$ e uma redução de 82%. Mesmo essa redução ser devida em parte a redução do consumo de cimento, em 40%, fica clara sua redução significativa ao utilizar o resíduo de RPP. Pode-se inferir que pelas composições apresentarem a mesma plasticidade e resistência mecânica o ganho do efeito do RPP para redução da retração seria integral.

Complementarmente, a expansão da amostra de referência manifestada já nas primeiras horas e estendendo-se até 24 horas, pode estar associada à formação de grandes cristais de entringita, pela saturação Ca^{2+} e a precipitação Ca(OH)_2 durante a pega (FONSECA, 2007; LURA, 2003). Já para amostra contendo o teor 25%, com menor expansão, porem com maior tempo de duração, pode estar associado ao efeito de diluição do cimento, apresentando menos fases de hidratação, diminuindo a quantidade e tamanho dos cristais de $(\text{C}_6\text{ASH}_{32})$. Também o efeito do RPP que pode promover reações mais lentas, devido à adsorção da água em sua superfície, reduzindo a tensão capilar entre os grãos (Fontes, 2008). A expansão das amostras poderiam também ser justificadas pelas reações exotérmicas de hidratação do cimento, manifestadas fisicamente pela dilatação térmica das pastas (Nunes, 2006). Na amostra de 40%, a pequena retração inicial pode estar associada ao início das reações de hidratação e à chamada contração de Le Chatelier, que é a contração originária do fato de que o volume de hidratos formados é inferior ao volume de produtos não hidratados mais a água (BALTHAR, 2004) e acontecendo de forma mais lenta devido à maior diluição do cimento e ao efeito pozolânico do RPP. A expansão na amostra de 40% teve comportamento semelhante à amostra de 25%, porem retraindo menos e com tendência a estabilização.

6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para uma melhor e mais precisa interpretação dos resultados, foi realizada a análise estatística por meio das interações das variáveis envolvidas, permitindo não apenas, analisar de maneira isolada os efeitos destas, enfatizando a influência do resíduo de polimento de porcelanato nas composições. O projeto fatorial adota como variáveis o teor de substituição de RPP e a idade de cura. As análises foram realizadas mediante a análise de variância (ANOVA), utilizando um limite de confiabilidade de 95% ($p < 0,05$). Foi utilizado o programa *Statistica 8.0* da *Statsoft*.

6.1 ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A tabela 24 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência a compressão, nas idades de 2, 7, 28, 100 e 120 dias e em função dos teores de RPP. Pode-se observar, através de “p”, o efeito significativo das variáveis idade e teor de PPR utilizando nos resultados da resistência à compressão.

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à compressão.

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Médias dos Quadrados	Teste F	Valor de p
Interceptação	66904,33	1	66904,33	34789,31	0,000000
Idades (dias)	10649,96	4	2662,49	1384,46	0,000000
RPP (%)	491,34	5	98,27	51,10	0,000000
Idade (dias) x RPP (%)	98,59	20	4,93	2,56	0,002874
Error (resíduo)	109,62	57	1,92		

Fonte: Autor (2014).

6.2 ANOVA – RETRAÇÃO AUTÓGENA

A tabela 25 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados da retração autóloga e em função dos teores 0%, 25% e 40% de RPP, para um período de 23 dias. Pode-se observar, através de “p”, o

efeito significativo da variável composição utilizando nos resultados da retração autógena.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para retração autógena.

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Médias dos Quadrados	Teste F	Valor de p
Interceptação	0,011947	1	0,011947	482,0483	0,000001
Composição	0,003684	2	0,001842	74,3147	0,000058
Error (resíduo)	0,000149	6	0,000025		

Fonte: Autor (2014).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados desta pesquisa experimental pode-se concluir que:

- Em relação às características físicas, químicas e mineralógicas do resíduo de polimento de porcelanato, o tamanho médio de partícula do RPP é $\varnothing 13,74 \mu\text{m}$, estando em conformidade com a NBR12653 (2012) para materiais pozolânicos. O somatório da composição química predominante ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) é de 89,12%, estando acima do especificado pelas normas NBR 12653 (2012) e ASTM C618 (2005) que é de 70%.
- Referente às propriedades mecânicas, pode-se observar que a resistência à compressão permanece estável até a utilização de 25% de RPP, para idades de 2 a 28 dias, e, que nas idades superiores, o aumento da resistência é superior nas composições que utilizam RPP, atingindo resultado equivalente a amostra de referência até a utilização de 30% de RPP. O teste realizado com fíler calcário mostrou resistência significativamente inferior em comparação ao RPP. Ao calcular o índice de eficiência de consumo de cimento ($\text{kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$) pode-se verificar que a composição de referência (aos 120 dias) apresenta um índice de $11,41 \text{ kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$ e para composição com 40% esse índice foi de $7,65 \text{ kg m}^{-3} \text{MPa}^{-1}$, representando uma economia de 33%. Esses resultados se enquadram nos índices de referência de eficiência do uso de cimento citados por Daminele et al. (2010).
- Uma parte deste efeito atribui-se a atividade pozolânica, na qual podemos observar índices de 85%, 101% e 104% nas idades de 28, 100 e 120 dias, respectivamente, para utilização de 25% de RPP, atendendo o estabelecido pelas normas NBR 5752 (1992) e ASTM C311 (1996), que é de 75%. Através da análise térmica, podemos observar a menor concentração de hidróxido de cálcio, conforme é aumentada a concentração de RPP, reduzindo de 19% (0%RPP) para 9% (40%RPP). Naturalmente, as amostras com menos cimento produzem menos hidróxido de cálcio, porém a redução observada,

atingindo 47%, foi maior do que a redução causada pela menor quantidade de cimento.

- Outro efeito, que contribuiu para resistência, foi o efeito fíler causado pelas partículas finas do RPP durante a hidratação do cimento, observado na calorimetria. Pode-se observar um aumento do calor normalizado (W/g) durante o período de aceleração (até 0,0045 W/g), tanto para composições que substituíram o cimento, como nas que utilizaram o RPP como adição, indicam que o resíduo possui papel ativo na mistura, alterando o patamar da curva calorimétrica.
- A retração autógena também mostrou redução significativa com a utilização do RPP. Para a amostra de referência foi medida uma retração total de 603 $\mu\text{m/m}$, para 25% de RPP uma retração de 382 $\mu\text{m/m}$ - 37% inferior - e para 40% de RPP foi de 108 $\mu\text{m/m}$, causando uma redução de 82% (aos 23 dias). Pode-se concluir devido às composições apresentarem a mesma plasticidade e resistência mecânica, que o RPP apresenta um ganho elevado na redução da retração.

Pode-se concluir com este estudo, juntamente com estudos já realizados, o excelente desempenho do RPP como um material cimentício suplementar. Isto fica evidenciado pela análise das características físicas e químicas, manutenção da resistência à compressão e aos índices de atividade pozolânica. A reduzida variabilidade do rejeito na produção mostra sua viabilidade de utilização em escala industrial. O seu uso, contribui para a sustentabilidade da indústria da construção, por meio da reciclagem de resíduos sólidos e da utilização de materiais mais eficientes e duráveis, na indústria cerâmica, com a desoneração dos custos de deposição em aterros e na indústria cimentícia, com a diminuição dos impactos ambientais gerados na produção do cimento.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. E. F. S.; SICHIERI, E. P. Thermogravimetric analyses and mineralogical study of polymer modified mortar with silica fume. **Materials Research**, n. 9, p. 321-326, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/mr/v9n3/31792.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2013.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO M 295-06**. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

_____. **AASHTO M 295-11**. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150**: Standard Specification for Portland Cement. Disponível em: <http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?REDLINE_PAGES/C150C150M.htm>. Acesso em: 12 dez. 2013.

_____. **ASTM C618**: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Disponível em: <http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/C618.htm>. Acesso em: 12 dez. 2013.

_____. **ASTM C125**: Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. Disponível em: <http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?REDLINE_PAGES/C125.htm>. Acesso em: 12 dez. 2013.

_____. **ASTM C311**. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. Disponível em: <<http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/C311-00.1277666-1.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2013.

ANDREOLA, Fernanda et al. New blended cement from polishing and glazing ceramic sludge. **International Journal of Applied Ceramic Technology**: Ceramic Product Development and Commercialization, v. 7, n. 4, p. 546-555, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12650**: materiais pozolânicos - determinação da variação da retração por secagem devida à utilização de materiais pozolânicos método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

_____. **NBR 12653**: materiais requisitos – especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

_____. **NBR 13276**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - preparo da mistura e determinação do índice de consistência = Mortars applied on walls and ceilings - Preparation of mortar for unit masonry and renderin with standard consistence index. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

_____. **NBR 13583**: cimento Portland - determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

_____. **NBR 5752**: materiais pozolânicos - determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - índice de atividade pozolânica com cimento: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

_____. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento: especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1982.

_____. **NBR 7215**: cimento Portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

_____. **NBR 8490**: argamassas endurecidas para alvenaria estrutural; retração por secagem: método de ensino. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

ATCIN, Pierre-Claude. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: PINI, 2000.

BALTHAR, Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado. **Retração autógena e evolução de propriedades mecânicas de pastas pozolânicas**. 2004. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em:

<http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?selecao_action=&co_obra=59944>. Acesso em: 20 nov. 2012.

BATISTON, Eduardo Roberto. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/90745?show=full>>. Acesso em: 09 jan. 2013.

BATTAGIN, Arnaldo Forti. **Uma breve história do cimento Portland**. Associação Brasileira de Cimento Portland. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-Portland>>. Acesso em: 18 nov. 2012.

BERNARDIN, Adriano Michael, et al. Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n.1/2, jan./abr. 2007. Disponível em:<<http://www.ipen.br/biblioteca/2007/12842.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2012.

_____. Cerâmicas Celulares obtidas a partir de resíduos de polimento. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n.5/6, set./dez. 2006. Disponível em:<<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v12n01/v12n1a06.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2012.

BERNARDO, E.; DAL MASCHIO, R. Glass–ceramics from vitrified sewage sludge pyrolysis residues and recycled glasses. **Waste Management**. n. 31, p. 2245-2252, 2011. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0956053X11002832/1-s2.0-S0956053X11002832-main.pdf?_tid=00653886-a4d4-11e3-ab9b-00000aacb35f&acdnat=1394071799_83db6146941f2d78b26dd00a41484894>. Acesso em: 21 jan. 2014.

BIGNOZZI, Maria Chiara; BONDUÁ, Estefano, Alternative blended cement with ceramic residues: corrosion resistance investigation on reinforced mortar. **Cement and Concrete Research**, n. 41, p. 947-954, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00088846/41/9>>. Acesso em : 29 jan. 2013.

BISHNOI, Shashank; SCRIVENER, Karen. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ c. **Cement and Concrete**

Research, v. 39, p.849-860, 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00088846/39/10>>.
Acesso em: 03 jan. 2013.

CARVALHO, Adriano dos Guimarães de. **Energia de ativação dos concretos**: experimentação e modelagem. 2002. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002. Disponível em:
<http://wwwp.coc.ufrj.br/teses/mestrado/estruturas/2002/teses/CARVALHO_AGC_02_t_M_est.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2012.

CAVALCANTE, Wagner Fabiano Viana; FERREIRA, Ricardo Artur Sanguinetti; YADAVA, Yogendra Prasad. Estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 5, set./out. 2008. Disponível em:
<<http://www.ceramicaindustrial.org.br/search.php?f=2&search=v13n5&match=2&date=0&fldauthor=1&fldsubject=1>>. Acesso em: 15 out. 2012.

DAGOSTIM, Bruna Rech. Fabricação de pavimentos cerâmicos e cerâmica celular a partir da reutilização de resíduos sólidos – adequação laboratorial e industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 6, nov./dez. 2008. Disponível em:
<<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v13n06/v13n6a05.pdf>>.
Acesso em: 15 out. 2012.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura. In: G.C. Isaia. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, São Paulo: IBRACON, v. 2, 2007, p.1659-1685.

DAMINELI, B.L., KEMEID, F.M., AGUIAR, P.S., JOHN V.M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, n. 32, p. 555-562, 2010. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0958946510000958/1-s2.0-S0958946510000958-main.pdf?_tid=4e626ffc-a4d6-11e3-82c5-00000aacb361&acdnat=1394072789_188a2b05ce5b02ba531b9836b22016e2>. Acesso em: 18 dez. 2013.

DUART, Marcelo Adriano. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. 2008. 134f. Dissertação (Mestrado em Materiais de Construção Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008. Disponível em: < http://w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/diss_marcelo_adriano_duart.pdf>. Acesso em: 6 nov. 2013.

DUCMAN, V.; MIRTIC, B. The applicability of different waste materials for the production of lightweight aggregates. **Waste Management**. n. 29, p. 2361- 2368, 2009. Disponível em:< http://ac.els-cdn.com/S0956053X09000750/1-s2.0-S0956053X09000750-main.pdf?_tid=b63bbb12-a4d4-11e3-ba46-00000aab0f02&acdnat=1394072105_96843888e6710b9c16293dcc8a5909a8>. Acesso em: 21 jan. 2014.

FOLLIOT, A.; BUIL, M. La structuration progressive de la pierre de ciment. In: **Le béton hydraulique**. Paris: Presse de l' Ecole National des Ponts et Chaussées, 1982.

FONSECA, Silva Eugênia. **Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração**. 2007. 332f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.coc.ufrj.br/index.php/component/docman/cat_view/28-doutorado/63-2007?Itemid=>>. Acesso em: 22 out. 2013.

FONTES, Cintia Maria Ariani. **Utilização das cinzas de lodo de esgoto e de resíduo sólido urbano em concretos de alto desempenho**. 2008. 273f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.coc.ufrj.br/index.php/component/docman/cat_view/28-doutorado/64-2008?Itemid=>>. Acesso em: 11 dez. 2013.

GARCIA, B. S. Retrait au jeune âge du béton. Développement d'une method expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. **Laboratoire Central des Ponts et Chaussées**, 2001.

GOVIN, A; PESCHARD, A; GUYONNET, R. Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood. **Cement and Concrete Composites**, n. 28, p. 12-20, 2006. Disponível em:

<http://ac.els-cdn.com/S0958946505000983/1-s2.0-S0958946505000983-main.pdf?_tid=8a6f2864-a4d6-11e3-babb-00000aab0f26&acdnat=1394072890_58960aaafc2c17a215c7dce8455c8d64>. Acesso em: 10 dez. 2013.

GUNEYISI, Erhan; GESOGLU, Mehmet; KARAOGLU, Seda; MERMERDAS, Kasim. Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. **Construction and building materials**, n. 34, p. 120-130, 2012. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0950061812000943/1-s2.0-S0950061812000943-main.pdf?_tid=d4407048-a4d0-11e3-b7c5-00000aacb361&acdnat=1394070437_f993e83e13919303f0acf6a8a2c1dc80>. Acesso em: 27 jan. 2013.

JACOB, Pablo Cardoso; PELISSER, Fernando. **Utilização do resíduo do polimento de porcelanato na produção de materiais cimentícios**. Livro Prêmio Odebrecht, 2011, p. 31. Disponível em: <<http://www.premioodebrecht.com/livros/brasil/2011/files/assets/basic-html/page31.html>>. Acesso em: 26 abr. 2013.

JUENGER, M.C.G. **Quantifying microstructural variations in cement pastes: implications on drying shrinkage**, Ph.D., Northwestern University, Illinois, 1999.

KAWASHIMA, Shiho; SHAH, P. Surendra. Early-age autogenous and drying shrinkage behavior of cellulose fiber-reinforced cementitious materials. **Cement & Concrete Composites**, n. 33, p. 201-208, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=127731660&_sort=r&_st=13&view=c&_acct=C000061887&_version=1&_urlVersion=0&_userid=3957638&md5=cc5714a711ce0f6e1fa589791df86cde&searchtype=a>. Acesso em: 16 jan. 2013.

LEITE, M. B. **Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição**. 2001. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/21839>>. Acesso em: 25 nov. 2012.

LI, Yue; BAO, Junling; GUO, Yilin. The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, n. 24, p. 1855-1860, 2010. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/09500618/24/10>>.
Acesso em: 19 dez. 2012.

LURA, Pietro. Autogenous **Deformation and internal curing of concrete**. Holanda: DUP Science, 2003. Disponível em:
<http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CDAQFjAA&url=http%3A%2F%2Frepository.tuelft.nl%2Fassets%2Fuuid%3A1a1efc2d-a638-4787-b543-5bd643a39a4b%2Fcecg_lura_20030414.pdf&ei=N5MWU_vgFIfwkQedhoDoDA&usg=AFQjCNFkA_JyBGLHG1RifNHewFw1fP-FBQ> .
Acesso em: 11 dez. 2013.

MARQUES, L. N. et al. Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para utilização em massa cerâmica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 34-42, 2007. Disponível em:
<<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/39/69>>. Acesso em: 18 out. 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concrete**: microstructure, properties, and materials. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

_____. **Concreto**: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994.

_____. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994.

_____. **Concreto**: microestrutura, propriedades e Materiais. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MERMERDAS, Kasim; GESOGLU, Mehmet; GUNEYISI, Erhan; OZTURAN, Turan. Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. **Construction and building materials**, n. 37, p. 766-774, 2012. Disponível em:
<http://ac.els-cdn.com/S0950061812005478/1-s2.0-S0950061812005478-main.pdf?_tid=92ee3fd0-a4d0-11e3-b7b2-

00000aab0f01&acdnat=1394070327_3cddf32057853169f0a56302386f144e>. Acesso em: 29 jan. 2013.

MOESGAARD, M.; HERFORT, D.; STEENBERG, M.; KIRKEGAARD, L.F.; YUE, Y. Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone. **Cement and concrete research**, v. 41, p. 359-364, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00088846/41/3>>. Acesso em: 25 jan. 2013.

MORAES, Regis da Costa. **Efeito físico e pozolânico das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto**. 2001. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2001. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/D_Regis.PDF>. Acesso em: 23 out. 2013.

NACIMENTO, Rodrigo Manoel do. **Estudo da ativação do metacaolim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação Flash em cimento Portland**. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/161.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2013.

NETTO, Rafael Mantuano. **Materiais pozolânicos**. 2006. 148f. Monografia (Especialização em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006. Disponível em: <http://www.cecc.eng.ufmg.br/trabalhos/pg1/Monografia_Materiais_Pozolanicos.pdf> Acesso em: 23 out. 2013.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

_____. **Propriedades do concreto**. São Paulo: Pini, 1983.

NITA, Clovis; JOHN, Vanderley Moacyr; DIAS, Cleber Marcos Ribeiro; SAVASTANO JUNIOR, Holmer; TAKEASHI, Mário. **Effect of metakaolin in the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC-BONDED COMPOSITE MATERIALS, 9, 2004,

Vancouver. Proceedings of the 9th International Conference on Inorganic-bonded Composites Materials. Moscow: University of Idaho, 2004. p. 1-11. Disponível em: <http://www.usp.br/constrambi/producao_arquivos/effect_of_metakaolin.pdf>. Acesso em: 16 out. 2013.

NUNES, Nelson Lúcio. **Contribuição para a aplicação do concreto reforçado com fibras de aço em elementos de superfície restringidos**. 2006. 253f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-04052006-170328/pt-br.php>> . Acesso em: 12 dez. 2013.

PACHECO-TORGAL, F. et al. **Eco-efficient concrete**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.

PEDRASSANI, Jaime. **O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

PELISSER, Fernando. Recycling of Porcelain Tile Polishing Residue in Portland Cement: Hydration Efficiency. **Environmental science e technology**. n. 46, p. 2368-2374, 2012. Disponível em:<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es203118w?prevSearch=.%2BRecycling%2Bof%2Bporcelain%2BTile%2Bpolishing%2BResidue%2BBin%2BPortland%2BCement%253A%2BHydration%2BEfficiency&searchHistoryKey=>>>. Acesso em 20 jul. 2012.

_____. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de silicato de cálcio hidratado-polímeros**. 2010. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/94512?show=full>>. Acesso em: 29 jan. 2013.

PURIFICAÇÃO, Eduardo Bruno da. **Estudo do uso de agregados reciclados de concreto e substituição do cimento por resíduo de polimento de porcelanato na produção de piso intertravado de concreto**. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/1843/ISMS->

84XLBK/1/disserta__o_eduardo_brunopdf.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2012.

RAMBALDI, E.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; TIMELLINI, G. Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**. n. 27, p. 3509-3515, 2007. Disponível em:<http://ac.els-cdn.com/S0955221907002300/1-s2.0-S0955221907002300-main.pdf?_tid=2709221c-a4d5-11e3-b21e-00000aacb360&acdnat=1394072294_16b2aef5c7592f43587c793349092859>. Acesso em: 16 jan. 2014.

REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland. In: BARON J.; SAUTEREY, R. . **Le Béton Hydraulique**. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1982, p.193-221.

RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. **Cement and concrete research**, n. 38, p. 137-158, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00088846/38/2>>. Acesso em: 29 jan. 2013.

ROCHA, Guilherme Gallo Neves. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005. Disponível em: <<http://www.academicoo.com/artigo/caracterizacao-microestrutural-do-metacaulim-de-alta-reatividade>>. Acesso em: 21 ago. 2013.

SANTOS, Sílvia. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 267f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/88861/227966.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 6 nov. 2013.

SCRIVENER, K. L. Avanços em ciência e tecnologia de Cimentos e da adições ativas 12 a 14 de agosto de 2013. Ed. Eng. Civil, Cidade Universitária, São Paulo .

SENSALE, Gemma Rodríguez de; RIBEIRO, António B.; GONÇALVES, Arlindo. Effects of RHA on autogenous shrinkage of

Portland cement pastes. **Cement & concrete composites**, v. 30, p. 892-897, 2008. Disponível em:
 <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=127707811&_sort=r&_st=13&view=c&_acct=C000061887&_version=1&_urlVersion=0&_userid=3957638&md5=432d2c1f90c7febe28b380be5952c4d7&searchtype=a>. Acesso em: 15 jan. 2013.

SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; GLEIZE, P.J.P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. **Cement and Concrete Research** n. 32, p. 1383-1390, 2002. Disponível em:
 <http://ac.els-cdn.com/S0008884602008050/1-s2.0-S0008884602008050-main.pdf?_tid=c7172f60-a4d5-11e3-8014-00000aacb360&acdnat=1394072562_af777a18ea55a36522d80706c82c4b0>. Acesso em: 16 dez. 2013.

SILVA, Francisco Gabriel Santos; DANTAS, Alexon Braga. Estudo sobre retração autógena em concretos de alto desempenho (CADs). In: IX ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E V ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO. **Anais eletrônicos...** Paraíba: Universidade do Vale do Paraíba. 2005. Disponível em:
 <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2005/epg/EPG3/EPG3-6.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2012.

SILVA, Guilherme Jorge Brigolini. **Estudo do comportamento do concreto de cimento Portland produzido com a adição do resíduo de polimento do porcelanato**. 2005. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. Disponível em:
 <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-8DJHLC/guilherme_jorge_brigolini_silva.pdf?sequence=1>. Acesso em: 21 nov. 2012.

SILVA, Maristela Gomes. Cimentos com Adições Minerais. Isaia. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, v.1, 2007, p.761-793.

SOUZA, Bruno Bolsanelo de; BORGES, Sergio Pinto de Moura Souza. **Influência dos Cloretos de Sódio nas Propriedades Plásticas e no Comportamento Mecânico de Pastas para Cimentação de Poços de**

Petróleo. 2011. 155f. Projeto de Graduação (Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Disponível em:

<<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10001523.pdf>>.

Acesso em: 20 nov. 2012.

TAVARES, Ludmila Ridrigues Costa. **Avaliação da retração autógena em concretos de alto desempenho com diferentes adições.**

2008. 107f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil).) -

Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

Disponível em:

<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/ISMS-7JXGZR/disserta__o_final.pdf;jsessionid=51EFBD2C26AC9DCEDE190A265A573E2B?sequence=1>.

Acesso em: 21 nov. 2012.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**, Academic Press, 1992

WATTAANASIRIWECH, D; SAITON, A; WATTAANASIRIWECH, S. Paving blocks from ceramic tile production waste. **Journal of Cleaner Production**, n.17, p. 1663-8, 2009. Disponível em:

<http://ac.els-cdn.com/S0959652609002546/1-s2.0-S0959652609002546-main.pdf?_tid=2992cfb4-a4d1-11e3-8089-00000aacb362&acdnat=1394070580_228ce614c5ff514af08102d0fe28148f>.

Acesso em: 8 jan. 2014.

WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete.

Cement and Concrete Research, n. 26, p. 1537-1544, 1996.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/0008884696001482/1-s2.0-0008884696001482-main.pdf?_tid=7cd20e20-a4d5-11e3-aed2-00000aabb0f26&acdnat=1394072438_d51246ceb93cd4e70b80e4ff4baf6912>.

Acesso em: 27 des. 2013.